

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre GALLEZOT

Licencié ès-sciences physiques

Première Thèse

DETERMINATION de la STRUCTURE du NITRATE de NICKEL TETRAHYDRATE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 2 Mai 1966 devant la Commission d'Examen

M. M. M. PRETTRE

Président

P. MICHEL
Mlle Y. CAUCHOIS
D. WEIGEL

} Examineurs

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20, rue François-Garcin — LYON (3^e)

1966

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre GALLEZOT

Licencié ès-sciences physiques

Première Thèse

DETERMINATION de la STRUCTURE du NITRATE de NICKEL TETRAHYDRATE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le Mai 1966 devant la Commission d'Examen

M M. M. PRETTRE

Président

P. MICHEL
Mlle Y. CAUCHOIS
D WEIGEL

} Examineurs

EDITIONS DE L'A. G. E. L.

20, rue François-Garcin — LYON (3°)

1966

THÈSES

Présentées

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Pour obtenir

le grade de DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

Mme GUILLOT

Thèse présentée et soutenue

Présentée par

DETERMINATION de la STRUCTURE du NITRATE de NICKEL TETRAHYDRATE



de la Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenue le 14 Mars 1954 devant la Commission d'Examen

Président

M. M. PASTRE

R. MICHEL

Examineurs

M. Y. CAUCHOIS

D. WEIGEL

ÉDITIONS DE LA G. E. L.

20 rue Fagot-Guion - LYON (3)

1955

Doyens Honoraires.

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires.

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs.

MM. MESNARD

BOLIDIN

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON

PRETTRE

COURTY

KUHNER

MALECOT

PARIS

AUMERAS

COLONGE

JANIN

FLANDRIN

BERNARD

DUFAY Jean

NIGON

GAUTHIER Henri

WAUTIER

CHOPIN

CUEILLERON

BRACONNIER

EYRAUD Charles

SARAZIN

Minéralogie

Chimie industrielle

Chimie-Physique

Botanique

Mécanique rationnelle et appliquée

Chimie minérale

Chimie générale II

Chimie organique

Physique générale

Géologie appliquée

Physique industrielle

Astronomie

Zoologie expérimentale

Géologie générale

Zoologie

Chimie biologique

Chimie

Calcul différentiel et intégral

Chimie-Physique appliquée

Physique nucléaire

MM. BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la
	Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique S.P.C.N.
LEGAY	Biologie animale

Professeurs sans chaire.

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
M ^{le} MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique C.S.U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
M ^{le} GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
M ^{me} ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences.

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides

MM. PICARD Philippe
DEMARCO
MICHEL Georges
LEBRETON
DAVID Jean
TOUSSET
FEUVRAIS
SCHMITT
LAURENT
ROT
M^{le} BETHOUX
M^{le} COLAIS
M^{le} GUSAKOW
M^{le} THOMAS
COLOBERT
AUBIN
BUCHWALTER
BOUZON
M^{le} COSNIER
M^{le} LAMOURE
PORTHAULT
VALLET

Mathématiques
Géologie générale
Biochimie
Biologie végétale
Biologie animale
Chimie propédeutique
Physique Electricité
Physique C.P.E.M.
Chimie organique
Mathématiques
Mathématiques T.M.P.
Mathématiques
Physique
Chimie minérale
Physiologie
Analyse numérique
Mathématiques
Mathématiques C.S.U.
Psychophysiologie
Biologie végétale
Chimie C.S.U.
Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences adjoint.

M. PIERRON

Chimie

Conseiller administratif.

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire .

M. ROUX

A Monsieur le Professeur PRETTE

Correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En hommage respectueux et reconnaissant

A Monsieur IMELIK

Directeur de Recherche au Centre National

de la Recherche Scientifique

En témoignage de mon respect et de ma profonde gratitude

A ma femme

A mes parents

A tous ceux qui me sont chers.

AVANT - PROPOS

Le travail que nous présentons dans ce mémoire a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, à Villeurbanne.

Nous exprimons à son Directeur, Monsieur le Professeur PRETTRE, notre très sincère reconnaissance pour la confiance qu'il nous a témoignée en nous accueillant dans ses laboratoires et en nous permettant d'y poursuivre nos travaux .

Nous sommes heureux d'assurer Monsieur IMELIK, sous-directeur de l'Institut, Directeur de Recherche au C.N.R.S., de notre profonde gratitude pour l'orientation judicieuse qu'il sut donner à nos travaux et l'aide efficace qu'il nous a toujours apportée.

Monsieur WEIGEL, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Rennes, nous a initié à la radio-cristallographie, son expérience et ses conseils nous ont permis de mener à bien nos travaux .Qu'il trouve ici l'expression de nos remerciements.

La collaboration de Monsieur MATHIEU, Chef du Service de Spectrographie infrarouge, nous a été précieuse nous l'en remercions.

Parrainant cette étude, Mademoiselle CAUCHOIS, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, a suivi nos recherches avec une bienveillante sollicitude. Nous sommes très honorés de sa présence dans notre Jury de Thèse.

Qu'elle veuille bien agréer l'expression de notre très sincère reconnaissance .

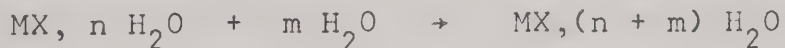
Nous remercions Monsieur le Professeur MICHEL pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre Jury de Thèse.

INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années, la détermination radiocristallographique des structures des sels hydratés a fait l'objet d'un nombre important de travaux . Ainsi, les structures d'hydrates constituaient plus de la moitié des structures minérales présentées en 1963 au VI^e Congrès de Cristallographie.

L'importance de ces travaux se justifie par la nécessité de réunir suffisamment de données cristallographiques sur les hydrates, pour éprouver tant les nouvelles méthodes d'étude de l'état solide que les théories modernes sur les liaisons chimiques

Par ailleurs, les hydrates subissent des transformations à l'état solide du type :



Ces réactions sont nombreuses et facilement contrôlables, mais leurs mécanismes ne peuvent être élucidés que si l'on connaît les structures des solides avant et après la réaction

Nous avons entrepris de déterminer la structure du nitrate de nickel tétrahydraté dans le but de poursuivre les travaux de WEIGEL (¹) sur l'étude physico-chimique de la décomposition thermique du nitrate de nickel hexahydraté en oxyde de nickel. Cette réaction est utilisée industriellement pour préparer des oxydes de nickel présentant une grande surface spécifique ; celle-ci leur confère une activité catalytique importante. Les solides intermédiaires apparaissant lors de cette décomposition sont : le tétrahydrate le dihydrate, le nitrate basique ou le nitrate anhydre .

L'étude structurale de ces solides doit mettre en lumière la filiation de leur différente structure. PRETTE (2) a souligné l'importance d'une telle étude pour élucider le mécanisme d'élaboration d'un catalyseur.

La structure du nitrate de nickel hexahydraté n'est pas connue, mais celle du dihydrate a été déterminée par BAUGHMAN et JEFFREY (3). Nous pourrions donc comparer les structures du tétrahydrate et du dihydrate, puis établir la relation entre ces structures et la texture des oxydes de nickel issus de ces hydrates.

Auparavant, nous exposerons l'étude structurale du tétrahydrate que nous avons complétée par une étude des vibrations des ions nitrates par spectrographie infrarouge.

CHAPITRE I

PREPARATION ET IDENTIFICATION DU NITRATE DE NICKEL TETRAHYDRATE

I- Bibliographie.

Alors que l'hexahydrate du nitrate de nickel est connu depuis 1775 (⁴), le tétrahydrate a été identifié pour la première fois par SIEVERT et SCHREINER (⁵) en 1934. Ces auteurs l'ont caractérisé sur le diagramme binaire de solubilité, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, par un point péritectique à 85,4°C, et sur le diagramme ternaire, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, établi à 25°C.

WHEELER ET FROST (⁶) le décelent au cours de la déshydratation du nitrate de nickel hexahydraté.

WEIGEL (⁷) étudie la décomposition de l'hexahydrate à pression atmosphérique par analyse thermogravimétrique, analyse thermique différentielle et analyse radio-cristallographique. Il observe sur la courbe de perte de poids trois paliers correspondant successivement au tétrahydrate (50 - 70°C), au dihydrate (80-110°C) et à un mélange de nitrate de nickel anhydre et de nitrate de nickel basique, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 2 \text{Ni}(\text{OH})_2$ (140 - 200°C). En effectuant la décomposition thermique sous vide, le nitrate basique n'apparaît pas. Il montre qu'à chacune de ces phases correspond un diagramme DEBYE-SCHERRER caractéristique, donc une structure cristalline bien définie.

II- Préparation du nitrate de nickel tétrahydraté.

Nous préparons le tétrahydrate sous forme pulvérulente par décomposition thermique à l'étuve du nitrate de nickel hexahydraté, R.P. Prolabo cristallisé. L'échantillon d'hexahydrate est chauffé avec une montée en température de 10°C . par jours jusqu'à ce que sa perte de poids marque le premier palier de la courbe thermogravimétrique, le tétrahydrate ainsi obtenu est conservé à l'abri de l'humidité atmosphérique.

Nous avons essayé de préparer des monocristaux pour l'étude cristallographique, soit par évaporation isotherme à 60°C de solutions aqueuses concentrées de nitrate de nickel, soit par lent refroidissement de ces solutions dans une enceinte calorifugée, sans laisser leur température descendre dans le domaine de stabilité de l'hexahydrate. Dans ces deux séries d'expériences, malgré l'introduction dans les solutions de germes constitués de petites particules de tétrahydrate, nous n'avons obtenu qu'un amas de microcristaux : la grande viscosité des solutions gêne les échanges thermiques et la diffusion du soluté vers les germes.

Nous avons cristallisé le tétrahydrate à partir de solutions nitriques de nitrate de nickel. Nous avons réalisé des mélanges dont la composition est voisine du domaine de stabilité du tétrahydrate sur le diagramme ternaire. On soustrait de l'eau aux mélanges dans un dessiccateur à anhydride phosphorique ; en quelques heures des cristaux apparaissent au sein des solutions. Ces cristaux maintenus hors des solutions mères s'hydratent en quelques minutes sous l'influence de l'humidité atmosphérique. Après les avoir séchés par un courant d'air sec, nous les conservons indéfiniment en

les introduisant dans des capillaires en verre de Lindemann, soudés ensuite aux deux extrémités.

III- Analyse chimique des préparations.

La composition chimique du nitrate de nickel tétrahydraté a été vérifiée par dosage du cation et de l'anion sur des échantillons pulvérulents et monocristallins: l'anion NO_3^- est dosé par la méthode de DEVARDA (⁸), le cation Ni^{2+} complexé par l'ammoniaque est dosé par l'E.D.T.A. avec la murexide pour indicateur (⁹).

IV- Identification morphologique et optique des cristaux.

Les cristaux de tétrahydrate présentent tous le même faciès (figure 1) . Ce sont des prismes monocliniques ayant l'aspect de plaquettes allongées selon l'axe OX. Les dimensions moyennes des arêtes OX, OY, OZ, sont respectivement égales à 3 mm, 0,5 mm et 1 mm. L'angle XOZ est égal à 114° .

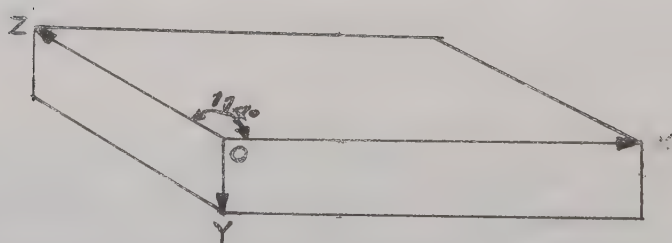
Les cristaux se clivent facilement dans les plans (OX,OZ), (OX,OY) et (OY,OZ).

Un cristal examiné au microscope polarisant subit quatre extinctions pour des positions à 90° l'une de l'autre . Un des axes de l'ellipsoïde des indices est parallèle à l'arête OY du cristal, les deux autres axes sont contenus dans le plan (OX, OZ) et forment des angles respectivement égaux à 32° et 58° avec l'arête OX. Ces propriétés optiques nous permettent de classer le cristal dans le système de symétrie monoclinique.

ar ailleurs, le cristal possède tous les éléments de symétrie de la classe du prisme monoclinique (un axe de symétrie binaire parallèle à l'arête OY, et un plan de réflexion parallèle au plan (OX,OZ), le groupe ponctuel de symétrie est donc $2/m$.

En conclusion, l'étude morphologique et optique nous permet de classer les cristaux de tétrahydrate dans le groupe centrosymétrique $2/m$ du système monoclinique.

FIGURE 1



CHAPITRE II

CARACTERES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES ELEMENTAIRES DU NITRATE DE NICKEL TETRAHYDRATE.

I-Techniques expérimentales .

Nous avons mis en oeuvre les méthodes classiques de diffraction des rayons X par les poudres et les monocristaux.

La diffraction des rayons X par les poudres selon la méthode DEBYE-SCHERRER (¹⁰) a été réalisée avec un diffractomètre Siemens ; la détection des intensités diffractées est assurée par un compteur à scintillations.

Les monocristaux sont étudiés par la méthode du cristal tournant (¹¹) à l'aide d'une chambre photographique Beaudouin (diamètre 76,4 mm) ou d'une chambre de WEISSENBERG Nonius (diamètre 57,3 mm). La position des taches de diffraction sur les films est mesurée avec une règle à coïncidence au 1/100 de mm.

II- Diagrammes DEBYE-SCHERRER.

Les diagrammes DEBYE-SCHERRER du tétrahydrate nous ont permis de retrouver l'ensemble des distances interréticulaires observées par WEIGEL (¹). Les positions des raies de diffraction sont les mêmes sur les diagrammes des échantillons de tétrahydrate préparés par décomposition thermique de l'hexahydrate, que sur ceux des échantillons constitués

de monocristaux broyés; par contre, les intensités relatives des raies diffèrent sensiblement par suite d'un effet d'orientation mutuel des plaquettes broyées.

III- Diagrammes de cristal tournant.

1- Détermination de la maille du réseau

Nous avons réalisé successivement trois diagrammes de diffraction par la méthode du cristal tournant faisant osciller un monocristal autour des arêtes naturelles OX, OY, et OZ. Ces diagrammes montrent l'existence de trois axes a, b et c dont les longueurs sont

$$\begin{aligned} a &= 5,305 \overset{\circ}{\text{\AA}} \\ b &= 27,24 \overset{\circ}{\text{\AA}} \\ c &= 5,705 \overset{\circ}{\text{\AA}} \end{aligned}$$

l'axe b est perpendiculaire aux deux autres qui forment entre eux un angle β de 114° , la maille ainsi définie est monoclinique.

Les diagrammes de WEISSENBERG correspondant aux strates équatoriales hk0, h0l, 0kl, nous permettent de vérifier qu'il n'existe pas de maille plus simple et de calculer avec précision les paramètres a, b, c, et β .

Connaissant ces paramètres, nous pouvons déterminer le nombre de molécules $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ contenues dans la maille. Calculée avec l'hypothèse de quatre molécules par maille, la masse volumique égale $2,24 \text{ g/cm}^3$, valeur très proche de la densité mesurée au picnomètre : $2,21 \pm 0,03$. Il y a donc bien quatre molécules dans la maille.

Détermination du groupe spatial de symétrie.

Nous avons indexé les réflexions sur les diagrammes de WEISSENBERG selon la méthode préconisée par BUERGER (¹²).

On constate :

a) la présence de toutes les réflexions hkl ; la maille est donc primitive.

b) l'absence des réflexions h0l d'indices $h + l = 2n + 1$; il existe donc parallèlement au plan (0 1 0) un plan de réflexion avec glissement n .

c) l'absence des réflexions 0k0 d'indice $k = 2n + 1$; ces extinctions sont liées à l'existence d'un axe hélicoïdal 2_1 parallèle à l'axe b.

Ces éléments de symétrie définissent sans ambiguïté le groupe spatial $P 2_1/n$ (groupe 14 des Tables internationales de Cristallographie).

Remarques :- le groupe spatial $P 2_1/n$ correspond au groupe ponctuel $2/m$ déjà mis en évidence par l'étude morphologique et optique des cristaux.

- les quatre positions générales de ce groupe sont :

$$\begin{aligned} & x, y, z ; 1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z ; \\ & x, \bar{y}, \bar{z} ; 1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z. \end{aligned}$$

Les caractères radiocristallographiques élémentaires du nitrate de nickel tétrahydraté sont résumés

dans le tableau suivant :

Maille monoclinique : $a = 5,305 \pm 0,01 \text{ \AA}$
 $b = 27,24 \pm 0,03 \text{ \AA}$
 $c = 5,705 \pm 0,01 \text{ \AA}$
 $\beta = 110^\circ 20'$

Volume de la maille : $753 \text{ \AA}^3$

Nombre de molécules par maille : $z = 4$

Groupe spatial de symétrie : $P 2_1/n$

CHAPITRE III

ENREGISTREMENT ET CORRECTIONS DES INTENSITES DIFFRACTEES.

La résolution d'une structure nécessite la connaissance des facteurs de structure dont les valeurs sont proportionnelles aux intensités diffractées. La précision sur la valeur finale des coordonnées atomiques dépend donc étroitement de l'application avec laquelle les intensités sont mesurées et corrigées.

A- TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I- Taille des cristaux

La valeur du coefficient linéaire d'absorption du nitrate de nickel tétrahydraté pour la radiation K_{α} du cuivre étant élevée ($\mu = 41,6 \text{ cm}^{-1}$), il est nécessaire que les rayons X parcourent sensiblement la même distance à l'intérieur du cristal quelle que soit son orientation.

Nous avons taillé trois monocristaux de façon à obtenir trois prismes à sections polygonales, dont les arêtes sont respectivement parallèles aux axes a, b et c . Dans ces conditions, nous pouvons assimiler ces prismes à des cylindres de 0,25 mm de diamètre.

II- Enregistrement des intensités diffractées

Les diagrammes de diffraction sont réali-

sés avec la radiation K_{α} du cuivre ; un filtre de nickel élimine la radiation K_{β} et une partie des radiations du spectre continu.

L'enregistrement photographique des rayons diffractés est effectué à l'aide de la chambre de WEISSENBERG Nonius, équipée du mécanisme de WIEBENGA (¹³) qui permet d' "intégrer" l'intensité de chaque réflexion sur l'émulsion photosensible. Afin de mesurer une gamme étendue d'intensités, nous superposons quatre films dans la chambre. Les conditions de développement sont rigoureusement identiques pour tous les films Kodirex utilisés. Les diagrammes de WEISSENBERG sont tous enregistrés en équi-inclinaison (¹⁴)

III- Mesure des intensités

Les intensités des réflexions sont proportionnelles aux densités optiques mesurées sur les films, pour des valeurs de celles-ci n'excédant pas 1,10. Nous photométrons les taches de diffraction les plus faibles sur le premier film et les plus intenses sur le quatrième ; les taches qui peuvent être photométrées sur deux ou plusieurs clichés servent à normaliser les quatre diagrammes.

Nous avons mesuré les densités optiques des taches de diffraction à l'aide d'un densitomètre Huet à alimentation stabilisée. Il comporte deux jeux de fentes horizontales et verticales qui permettent de délimiter sur chaque tache la zone où l'intensité " intégrée " est constante. Chaque mesure est précédée d'une mise au zéro du galvanomètre sur le fond continu avoisinant chaque tache.

Nous avons constaté que pour deux diagrammes de WEISSENBERG correspondant à un même plan du réseau ré-

ciproque mais enregistrés dans des conditions différentes (taille des cristaux, durée d'exposition, surface des taches), les intensités mesurées sont reproductibles avec une incertitude moyenne de 8 %.

IV- Corrections des intensités

a) Corrections instrumentales

L'enregistrement des réflexions avec une chambre de WEISSENBERG est cause de diverses erreurs:

1°) Les trajets parcourus par les rayons X vers les différentes strates n'étant pas identiques, les faisceaux diffractés qui parviennent sur le film sont d'une part plus ou moins affaiblis par l'absorption de l'air, d'autre part plus ou moins larges du fait de la divergence du faisceau initial. De plus, l'incidence des faisceaux sur le film varie d'une strate à l'autre ; il en résulte un étalement des taches surtout sur les strates supérieures.

Ces effets affectent les valeurs des densités optiques mais ne varient que d'une strate à l'autre. Ils sont donc corrigés lorsqu'on normalise l'ensemble des réflexions.

2°) Le film étant mobile par rapport au cristal, les taches de diffraction d'une même strate sont contractées ou étirées dans le sens du mouvement (¹⁵). L'amplitude de cet effet dépend de la dimension du cristal dans la direction parallèle à l'axe de la chambre .

Nous l'avons atténué au maximum en utilisant un cristal dont la longueur n'excède pas 0,3 mm.

b) Corrections d'achromatisme

Les radiations $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ constituant le rayonnement K_{α} du cuivre, réfléchies sur un plan réticulaire du cristal donnent naissance à deux faisceaux qui ne sont résolus sur le film qu'aux grands angles de Bragg. Nous rapportons toutes les mesures d'intensité à la somme des intensités des deux faisceaux diffractés. Aux petits angles, nous mesurons l'intensité totale du doublet ; lorsque le doublet est complètement séparé, nous multiplions l'intensité mesurée de $K_{\alpha 1}$ par 1,5 (la radiation $K_{\alpha 1}$ est deux fois plus intense que la radiation $K_{\alpha 2}$) ; enfin, lorsque le doublet n'est que partiellement séparé, nous multiplions l'intensité mesurée par un coefficient compris entre 1 et 1,5 selon la valeur de l'angle de Bragg.

c) Corrections d'absorption

L'intensité d'une réflexion est égale à l'intensité mesurée, corrigée par le facteur d'absorption. Pour une réflexion sur un cristal de forme cylindrique, la valeur de ce facteur est fonction, du rayon R du cylindre, du coefficient d'absorption linéaire, μ du cristal et de l'angle de Bragg.

Nos cristaux taillés sont assimilables à des cylindres avec $R = 0,13$ mm et $\mu = 41,6$ cm⁻¹. Les Tables Internationales de Cristallographie (¹⁶) donnent pour chaque valeur du produit $\mu \cdot R$, la valeur du facteur d'absorption en fonction de l'angle de Bragg, θ .

Ces corrections ne sont valables que pour les réflexions d'une strate équatoriale; cependant pour les

strates supérieures enregistrées en équi-inclinaison, l'absorption supplémentaire due à l'incidence des rayons X sur le cylindre est négligeable car la hauteur de celui-ci est petite.

d) Facteur de Lorentz et facteur de polarisation

L'énergie diffractée par un noeud hkl du réseau réciproque est liée au facteur de structure correspondant, par l'expression :

$$E_{(hkl)} = K.L.p. | F_{(hkl)} |^2$$

dans laquelle : K est une constante pour une expérience donnée,

L est le facteur de Lorentz variable en fonction de $1/\sin^2 \theta$.

p est le facteur de polarisation variable en fonction de $(1 + \cos^2 2\theta)/2$.

Ces deux facteurs sont évalués simultanément :

- pour les réflexions des strates équatoriales, le produit L.p est donné dans les Tables Internationales de Cristallographie (¹⁷) en fonction de $\sin \theta$.

- pour les réflexions hkl enregistrées en équi-inclinaison, l'abaque de Kaan-Cole (¹⁸) donne $(L.p)^{-1}$ en fonction de la position des réflexions sur les diagrammes de WEISSENBERG.

B. BILAN DES MESURES D'INTENSITE.

Nous avons d'abord réuni les données expérimentales pour effectuer les projections de PATTERSON et de FOURIER-BRAGG sur les plans (001) et (100) de la maille.

Avec un cristal tournant autour de l'axe c , nous avons enregistré les réflexions $hk0$. La symétrie du groupe spatial $P 2_1/n$ impose les égalités suivantes entre les facteurs de structure :

$$|F_{(hko)}| = |F_{(h\bar{k}0)}| = |F_{(\bar{h}ko)}| = |F_{(\bar{h}\bar{k}0)}|$$

Pour une rotation du cristal de 180° , nous pouvons donc mesurer quatre fois sur le film l'intensité correspondant à un facteur de structure $F_{(hko)}$. Les écarts entre ces quatre mesures varient entre un et cinq pour cent, pour les intensités fortes ou moyennes, et entre dix et cinquante pour cent pour les intensités faibles, nous retenons la valeur moyenne des quatre mesures.

Un deuxième cristal tournant autour de l'axe a , nous a permis d'enregistrer les réflexions $(0kl)$ pour lesquelles nous pouvons faire les mêmes remarques que précédemment .

Nous disposons au total de 180 facteurs $F_{(0kl)}$ et de 170 facteurs $F_{(hko)}$.

Remarque : Nous avons attribué à quelques réflexions dont les intensités particulièrement faibles étaient difficiles à évaluer, une valeur égale à la moitié de la plus faible intensité mesurable.

Nous nous sommes ensuite attachés à déterminer un nombre suffisant de facteurs $F_{(hkl)}$ pour affiner simultanément les trois coordonnées de chaque atome. Avec un cristal tournant autour de l'axe b , nous avons enregistré les réflexions des plans réciproques $(h0l)$, (h_1l) , $(h_{16}l)$,

La symétrie est telle que :

$$|F_{(hkl)}| = |F_{(\bar{h}k\bar{l})}| \neq |F_{(hk\bar{l})}| = |F_{(\bar{h}\bar{k}l)}|$$

L'intensité correspondant à un facteur de structure $F_{(hkl)}$ ne peut donc être mesurée que deux fois sur le film pour une rotation du cristal de 180° . La précision sur les valeurs des facteurs de structure est donc moins bonne que précédemment, ce qui nous a conduit à éliminer les facteurs $F_{(hkl)}$ correspondant aux faibles densités optiques.

Nous avons retenu 490 facteurs $F_{(hkl)}$ pour l'affinement tridimensionnel de la structure.

CHAPITRE IV

RECHERCHE DE LA STRUCTURE

EXAMEN DES METHODES DE RESOLUTION.

Nous avons déterminé la structure du nitrate de nickel tétrahydraté par les méthodes classiques basées sur l'utilisation des séries de FOURIER.

La densité électronique varie de façon périodique à l'intérieur d'un cristal et peut de ce fait, être représentée par une série de FOURIER dont l'expression générale est :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| (\cos 2\pi(hx+ky+lz) - \alpha_{(hkl)})$$

$\rho(xyz)$ est la densité électronique en un point de coordonnées x, y, z , à l'intérieur de la maille dont le volume est V ,

$\alpha_{(hkl)}$ est la phase du facteur de structure $F_{(hkl)}$.

Les expériences de diffraction des rayons X ne permettent pas de mesurer les phases $\alpha_{(hkl)}$; il est donc nécessaire de faire appel à des méthodes complémentaires donnant des renseignements sur la valeur de ces phases ou sur la position des atomes.

Nous avons utilisé conjointement la méthode de PATTERSON et la méthode de l'atome lourd.

I- Méthode de PATTERSON⁽¹⁹⁾

PATTERSON définit la fonction $P_{u,v,w}$ telle que :

$$P_{(u,v,w)} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 (\cos 2\pi (hu + kv + lw))$$

Cette fonction est calculable avec les données expérimentales. Elle accuse des maximums aux extrémités, de coordonnées u, v , et w de tous les vecteurs séparant deux atomes, l'origine de ces vecteurs étant reportée à l'origine de la maille.

L'intensité des maximums est proportionnelle au produit des numéros atomiques des deux atomes, et la valeur de la fonction à l'origine de la maille est

$$P_{(0,0,0)} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2$$

Les projections de la fonction de PATTERSON sur un plan de la maille sont difficiles à interpréter car les maximums sont nombreux et souvent mal résolus. Toutefois, si la maille contient des atomes de numéro atomique élevé, les maximums relatifs aux vecteurs séparant ces atomes seront très accusés.

II- Méthode de l'atome lourd ⁽²⁰⁾

La diffusion des rayons X par les atomes lourds étant prépondérante, on peut, si leurs positions sont connues, calculer leur contribution $F_{AL}(hkl)$ à la valeur des facteurs de structure, puis assigner à chaque facteur expérimental $F_O(hkl)$ la phase de $F_{AL}(hkl)$ lorsque $F_O(hkl)$ et $F_{AL}(hkl)$ sont tous deux suffisamment importants. Le développement en série de FOURIER de la densité électronique, effectué avec ces facteurs, confirme les positions des atomes lourds et permet de localiser d'autres atomes.

De proche en proche, ce processus est poursuivi jusqu'à ce que la série de FOURIER converge : les phases des facteurs de structure et les coordonnées des atomes cessent alors de varier et les valeurs calculées des facteurs de structure se rapprochent des valeurs observées.

III-Utilisation du photosommateur harmonique

Le photosommateur harmonique de VON ELLER ⁽²¹⁾ est conçu pour l'étude de toute fonction de FOURIER pouvant se ramener à la série bidimensionnelle :

$$U_{\vec{u}} = \sum_{\vec{t}} T_{\vec{t}} \cos (2\pi \vec{u} \cdot \vec{t} + \tau_{\vec{t}})$$

U représente la fonction à calculer.

T une grandeur à transformer de phase τ .

$\vec{u}$ et $\vec{t}$ sont respectivement les vecteurs directs et réciproques du plan.

Nous avons utilisé le photosommateur harmonique Beaudouin, modèle 1963, pour le calcul des projections de PATTERSON et de FOURIER-BRAGG dont les expressions mathématiques correspondent directement à la fonction type U .

Inversement, pour un arrangement donné des atomes, le photosommateur permet de déterminer les phases et d'estimer approximativement le module des facteurs de structure.

B.RESOLUTION DE LA STRUCTURE

La maille du nitrate de nickel tétrahydraté contient quatre molécules $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, soit 84 atomes. La symétrie du groupe spatial $P 2_1/n$ limite à 21 le

nombre de sites cristallographiques indépendants. Par ailleurs, il n'est pas possible de localiser les atomes d'hydrogène, avant que les positions des autres atomes soient connues ; il convient donc à ce stade de l'analyse structurale de déterminer les coordonnées de 13 sites cristallographiques.

I- Projections de PATTERSON

Nous avons effectué à l'aide du photosommateur harmonique, deux projections de PATTERSON suivant les axes $\{100\}$ et $\{001\}$ de la maille, que nous désignons respectivement par $P_{(yz)}$ et $P_{(xy)}$ (Photosommes 1 et 2).

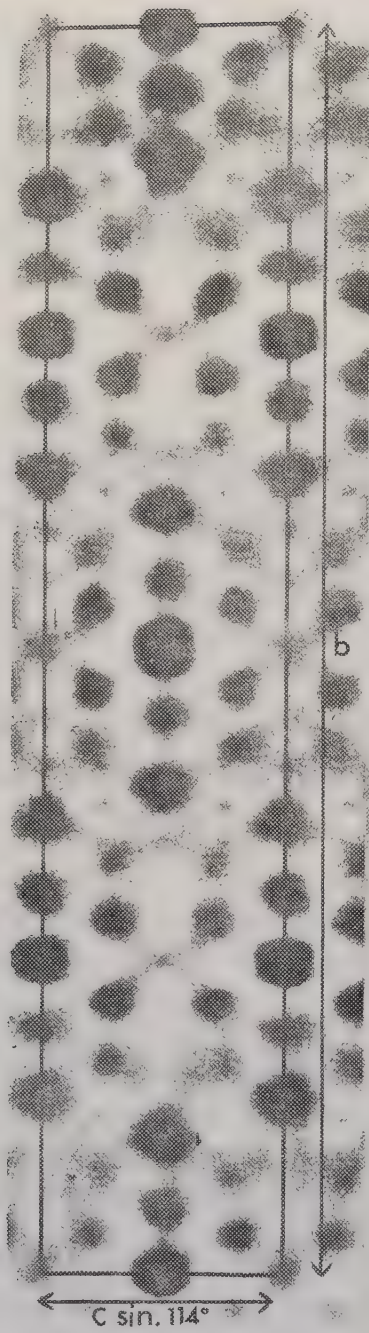
Sur $P_{(yz)}$ on observe le pic origine et trois maximums intenses correspondant aux vecteurs séparant les atomes de nickel.

Sur $P_{(xy)}$ on observe le pic origine et cinq pics nickel-nickel.

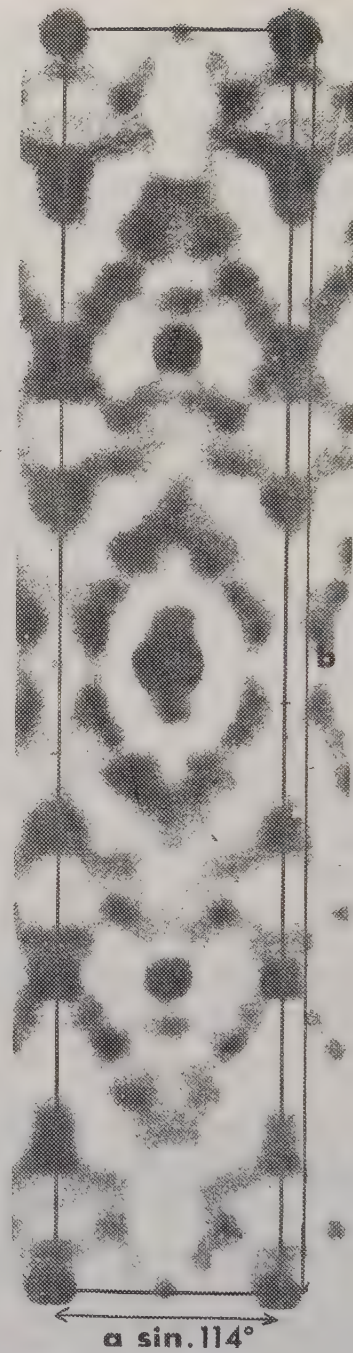
Cet arrangement des maximums sur les deux projections de PATTERSON n'est possible que si les quatre atomes de nickel occupent les positions générales suivantes: $0, 1/8, 1/4$; $0, -1/8, -1/4$; $1/2, 3/8, 3/4$; $1/2, -3/8, 1/4$

Cette disposition est manifeste sur les photosommes 3 et 4, qui représentent les projections de densité électronique $\rho_{(yz)}$ et $\rho_{(xy)}$ réalisées ultérieurement. On vérifie que si l'on reporte l'origine des vecteurs séparant les atomes de nickel, au centre de la maille, on retrouve les pics des projections de PATTERSON.

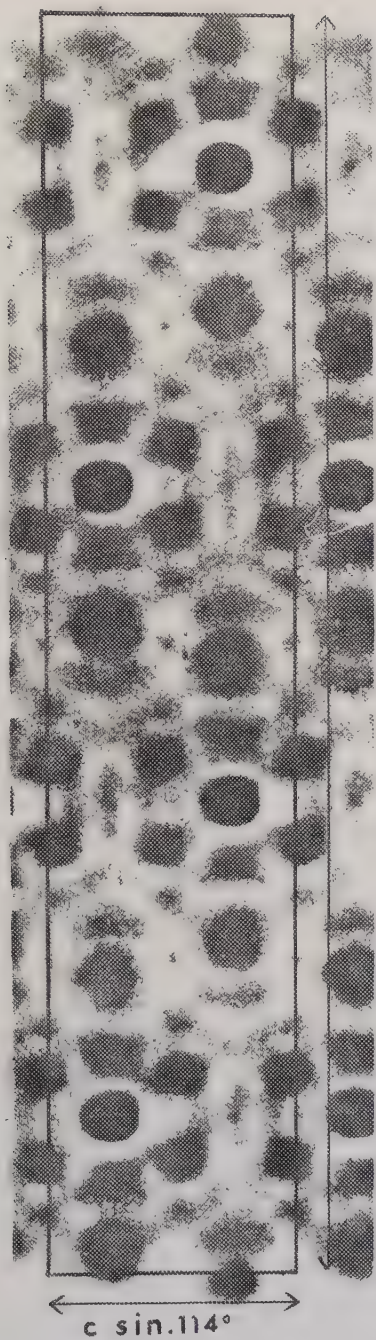
Nous avons limité l'interprétation des



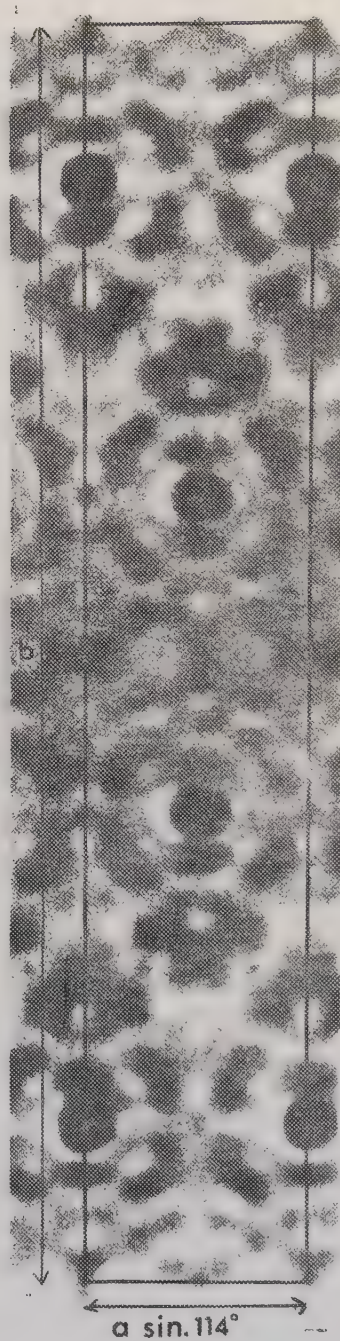
PHOTOSOMME 1



PHOTOSOMME 2



PHOTOSOMME 3



PHOTOSOMME 4

projections de PATTERSON à la localisation des atomes lourds en raison de la multiplicité des vecteurs de PATTERSON particulièrement sur $P_{(xy)}$. Cependant, on observe sur $P_{(yz)}$, six maximums autour du pic origine et des pics nickel-nickel, qui préfigurent l'arrangement octaédrique des ligandes autour de l'atome de nickel.

II- Projections de FOURIER-BRAGG préliminaires

Connaissant les coordonnées des atomes de nickel, nous avons pu appliquer la méthode de l'atome lourd à la résolution des projections de FOURIER-BRAGG $\rho_{(yz)}$ et $\rho_{(xy)}$.

La maille étant centrosymétrique, les phases $\alpha_{(hkl)}$ des facteurs de structure ne peuvent prendre que les valeurs 0 ou π : les facteurs de structure sont donc, soit positifs, soit négatifs.

-Projection $\rho_{(yz)}$

Les atomes de nickel ne contribuent qu'aux facteurs de structure $F_{(0kl)}$ d'indices $k + l = 4n$. Nous avons donc effectué le développement optique de la projection $\rho_{(yz)}$ avec seulement un quart des facteurs de structure (photosomme 3).

On observe sur $\rho_{(yz)}$ six pics de densité électronique autour de chaque atome de nickel. Ces pics correspondent probablement à six atomes situés aux sommets d'un octaèdre entourant l'atome de nickel. Cette projection nous donne peu d'informations sur la situation des ions nitrates par rapport aux octaèdres.

-Projection $\rho(xy)$

Les atomes de nickel ne contribuent qu'aux facteurs de structure $F_{(hko)}$ d'indices :
 $h + k = 2n$, si $h = 2n + 1$ et $h + k = 4n$, si $h = 2n$.

La photosomme 4 correspond à la projection $\rho(xy)$ effectuée avec ces facteurs. On observe autour des atomes de nickel, des pics de densité électronique en surnombre qui empiètent les uns sur les autres : la projection effectuée avec une fraction des facteurs de structure révèle plus de pics qu'il n'y a d'atomes dans la maille.

III- Projections de FOURIER-BRAGG définitives

Nous avons poursuivi la recherche de la structure en tenant compte des remarques et des hypothèses suivantes :

- les ordonnées y de chaque atome doivent être égales sur les deux projections,

- l'ion nitrate est constitué par trois atomes d'oxygène situés aux sommets d'un triangle équilatéral dont l'atome d'azote occupe le centre. La distance N-O est voisine de $1,24 \text{ \AA}$ (²²),

- les atomes de nickel sont entourés par un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre molécules d'eau et par deux atomes d'oxygène appartenant chacun à un ion nitrate.

Nous avons fait alterner les développements des projections de FOURIER-BRAGG avec la détermination optique des signes des facteurs de structure jusqu'à ce que, d'une part, les signes ne varient plus d'un essai à l'autre,

et de, d'autre part, les facteurs de structure estimés optiquement soient comparables aux facteurs de structure expérimentaux. Les photosommes 5 et 6 représentent les projections $\rho_{(yz)}$ et $\rho_{(xy)}$ définitives.

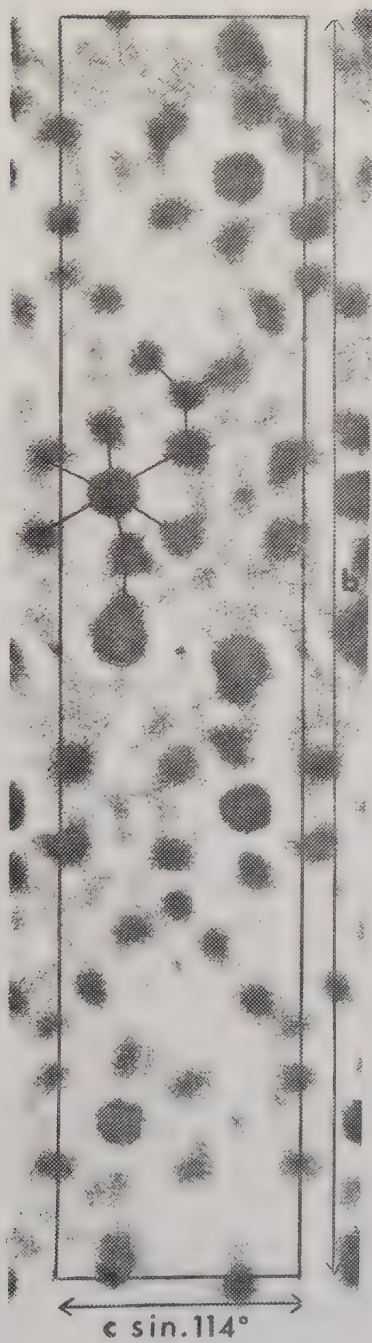
L'octaèdre de coordination de l'atome de nickel est constitué par les quatre molécules d'eau H_2O_I , H_2O_{II} , H_2O_{III} , H_2O_{IV} , et par deux atomes d'oxygène O_I et O_{IV} qui appartiennent respectivement aux ions nitrates $(N_I, O_I, O_{II}, O_{III})$ et $(N_{II}, O_{IV}, O_V, O_{VI})$.

Les coordonnées des atomes sont réunies, dans le tableau I, colonne 2.

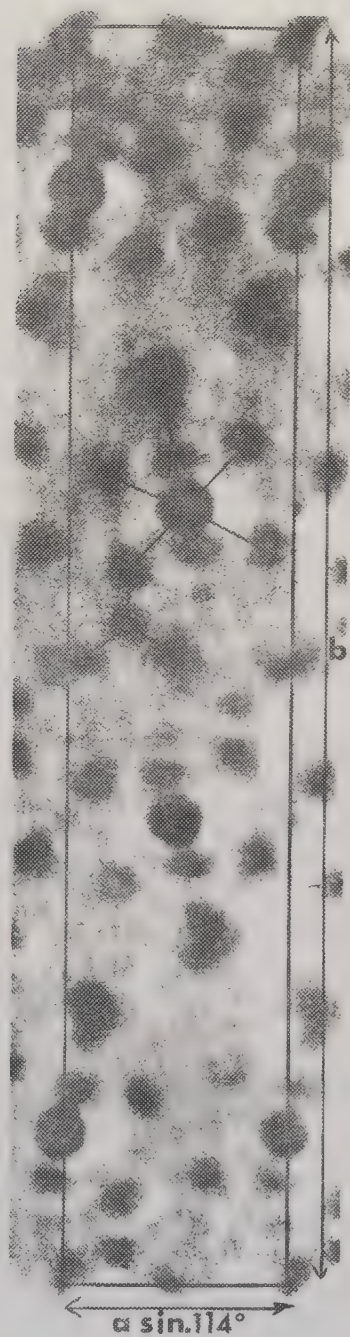
IV- Conclusion

La méthode de résolution que nous avons utilisée atteint ici sa limite d'application. Il est en effet impossible d'évaluer la progression de l'affinement des paramètres, sans recourir à la comparaison précise des facteurs de structure calculés arithmétiquement et des facteurs de structure expérimentaux. Par ailleurs, les projections de FOURIER-BRAGG ne permettent plus, à ce stade, d'améliorer sensiblement la précision des coordonnées atomiques.

Dès lors, nous avons fait appel, d'une part à la méthode des moindres carrés ⁽²³⁾ programmée pour une calculatrice électronique, d'autre part, aux développements optiques à l'aide du photosommateur harmonique, des séries-différences de COCHRAN ⁽²⁴⁾.



PHOTOSOMME 5



PHOTOSOMME 6

CHAPITRE V

AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

L'affinement de la structure a été conduit en deux étapes : nous avons affiné les projections $\rho(yz)$ et $\rho(xy)$ en utilisant les facteurs de structure $F_{(0kl)}$ et $F_{(hk0)}$, puis nous avons effectué un affinement tridimensionnel avec les facteurs $F_{(hkl)}$.

1- Examen des méthodes d'affinement

a) Paramètres variables de l'affinement

Afin de contrôler la progression de l'affinement, on compare les facteurs de structure calculés, F_C , aux facteurs de structure observés, F_O . Pour ce faire, le résidu

$$R = \sum |F_O| - |F_C| / \sum |F_O|$$

est habituellement utilisé. Pour être comparés, les facteurs F_O et F_C doivent être à la même échelle, ce qui implique l'introduction d'un facteur d'échelle K et d'un facteur de température B , tel que

$$F_O = K F_C \exp \left(-B \sin^2 \theta / \lambda^2 \right).$$

F_C est calculé avec l'expression générale

$$F_C = \sum_i f_i \exp \left(2 \pi i (hx + ky + lz) \right)$$

Les facteurs de diffusion f_i des atomes i , sont donnés dans les tables pour 0°K.

Le facteur de température B est ici supposé le même pour tous les atomes soumis à des vibrations isotropes. La concordance entre les valeurs de F_0 et de F_C , peut être améliorée en attribuant à chaque atome un facteur B, ou un facteur de température anisotrope T, tel que

$$T = \exp -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{23}kl + 2\beta_{31}lh)$$

En résumé, les paramètres à affiner comprennent: les facteurs d'échelle, les coordonnées et les facteurs de température des atomes.

b) Méthode des moindres carrés (23)

Cette méthode d'affinement tend à minimiser la somme $\sum (F_0 - F_C)^2$ en modifiant par des cycles de calcul successifs les paramètres x, y, z, K et B. Contrairement aux méthodes utilisant les séries de FOURIER, elle permet d'omettre les facteurs de structure imprécis ou de pondérer leur valeur.

c) Séries-différences de COCHRAN (24)

COCHRAN définit la série de FOURIER suivante :

$$(\rho_0 - \rho_C)_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (F_0 - F_C)_{hkl} \cos 2\pi (hx + ky + lz)$$

ρ_0 et ρ_C représentent les densités électroniques calculées avec des séries de FOURIER ayant respectivement F_0 et F_C pour coefficients.

Il a démontré que l'on peut tirer de ces séries-différences des renseignements sur les variations à faire subir à l'un des paramètres de la structure (coordonnées des

atomes, facteurs de température, facteurs d'échelle) lorsque les autres sont exactement connus.

Sous forme bidimensionnelle, ces séries sont calculables avec le photosommateur harmonique si l'on dispose des coefficients ($F_0 - F_C$)

II- Affinements des projections $\rho_{(yz)}$ et $\rho_{(xy)}$

Nous avons mis en oeuvre le programme d'affinement par la méthode des moindres carrés, rédigé par BASSI (25). Ce programme en langage ALGOL, utilise la matrice complète. Les calculs sont effectués avec un ordinateur I.B.M. 7044.

Nous avons introduit dans le programme les paramètres d'information suivants : dimensions et symétrie de la maille, facteurs de diffusion des atomes, facteurs de structure expérimentaux. La méconnaissance de l'état d'ionisation des atomes entraîne une incertitude dans le choix des facteurs de diffusion. Nous avons utilisé la table de diffusion de l'ion Ni^{2+} calculée par WATSON et FREEMAN (26). Les molécules d'eau peuvent être considérées avec une bonne approximation comme des dipôles où l'atome d'oxygène porte une charge négative et chaque atome d'hydrogène une demi-charge positive ; nous avons utilisé la table de diffusion de l'ion O^- calculée par FREEMAN (27). Enfin, pour les atomes d'oxygène et d'azote des ions nitrates, nous avons choisi les tables de diffusion établies par HANSON et COLL (28).

a) Affinement de la projection $\rho_{(yz)}$

L'affinement est effectué avec la totalité des facteurs de structure $F_{(0kl)}$. Il concerne les coordonnées y et z et les facteurs de température isotropes des treize atomes et un facteur d'échelle, soit 40 paramètres variables.

Après trois cycles de calcul, la valeur du résidu atteint 0,24, mais elle n'est pas diminuée par un quatrième cycle. Au cours du calcul, les valeurs des facteurs de température ont beaucoup évolué, deux d'entre elles prennent un signe négatif.

Pour faire progresser l'affinement, nous avons relevé l'ensemble des valeurs des facteurs de température ; le calcul se poursuit, puis converge pour $R = 0,19$. Les coordonnées évoluent peu par rapport aux valeurs initiales, mais les variations des facteurs de température sont encore importantes ; partant de valeurs trop éloignées de la réalité le calcul aboutit à des valeurs erronées.

Les positions des atomes étant connues avec une faible incertitude, une série-différence $(\rho_0 - \rho_C)(yz)$ nous a permis de corriger plusieurs facteurs de température. Le calcul se poursuit jusqu'à $R = 0,128$, puis après une nouvelle série-différence suivie de trois cycles de calcul $R=0,11$. Les coordonnées des atomes et les facteurs de température varient peu au cours de ces derniers cycles, leurs valeurs sont réunies dans le tableau I, colonnes 3 et 4.

b) Affinement de la projection $\rho(xy)$

Nous utilisons les 170 facteurs $F_{(hk0)}$ expérimentaux et nous conservons les valeurs des facteurs de température précédemment déterminées. L'affinement porte donc sur les coordonnées x et y des atomes et sur un facteur d'échelle, soit 27 paramètres variables.

Nous avons eu fréquemment recours aux séries-différences pour contrôler l'affinement de cette projection car plusieurs atomes s'y superposent partiellement. En fai-

sant suivre cinq fois le développement optique d'une série-différence par trois cycles de calcul, le résidu R a pris successivement les valeurs suivantes : 0,24; 0,19; 0,155; 0,135; 0,11.

Les coordonnées x et y des atomes déterminées à la suite des trois derniers cycles sont réunies dans le tableau I, colonne 5.

c) Conclusions

En détectant les erreurs résiduelles, les séries-différences nous ont permis de pallier le manque d'efficacité de la méthode des moindres carrés pour l'affinement des projections.

Bien que la précision moyenne sur les coordonnées des atomes soit satisfaisante, elle reste insuffisante si l'on désire localiser les atomes d'hydrogène. Cette précision peut être améliorée par un affinement tridimensionnel, mais l'ensemble programme-ordinateur utilisé jusqu'ici ne nous permet pas d'effectuer un tel calcul eu égard au nombre important de données expérimentales et de paramètres variables intervenant dans l'affinement.

III- Affinement tridimensionnel

Nous avons fait appel au programme "ORFLS" A FORTRAN Crystallographic Least Squares Program" rédigé par BUSING, MARTIN et LEVY ⁽²⁹⁾. Les calculs sont effectués avec un ordinateur UNIVAC. Pour mener à bien l'affinement, nous disposons de 180 facteurs de structure $F_{(0kl)}$, 170 facteurs $F_{(hk0)}$ et 490 facteurs $F_{(hkl)}$. Ces derniers correspondent à des réflexions moyennes ou fortes situées sur

très faible (b^{*2} très petit). Un affinement test nous a montré que pour certains atomes ces coefficients devenaient négatifs et empêchaient la poursuite du calcul.

L'affinement concerne donc les coordonnées et les coefficients β_{11} , β_{33} , β_{13} des facteurs de température anisotropes. En trois cycles de calcul, le résidu s'abaisse de 0,085 à 0,074 ; au cours de cette dernière étape les variations des coordonnées sont faibles en regard des incertitudes. Les coefficients des facteurs de température anisotropes figurent dans le tableau III.

La liste complète des valeurs des facteurs de structure observés et calculés est donnée dans le tableau II.

TABLEAU I

1	2	3	4	5	6	7
N _I	X=0 Y=0,125 Z=0,25	Y=0,12475±0,00014 Z=0,2727±0,0008	B=1,00 Å ²	X=-0,0171±0,0008 Y=0,12467±0,00014	X=-0,0166±0,0004 Y=0,12490±0,00007 Z=0,2722±0,0003	B=1,60±0,05 Å ²
N _I	0,23 0,03 0,23	0,0252±0,0009 0,240 ±0,005	0,93	0,239 ±0,005 0,0262±0,0008	0,242 ±0,002 0,0277±0,0004 0,239 ±0,002	0,73 ±0,17
N _{II}	0,06 0,20 0,00	0,2067±0,0008 -0,0240±0,005	0,96	0,105±0,005 0,2064±0,0009	0,102 ±0,002 0,2052±0,0004 -0,018 ±0,002	0,92 ±0,17
O _I	0,26 0,07 0,19	0,0759±0,0007 0,204 ±0,004	0,92	0,245±0,004 0,0756±0,0007	0,244±0,002 0,0748±0,0004 0,207 ±0,002	1,32 ±0,16
O _{II}	0,01 0,02 0,30	0,0093±0,0010 0,276 ±0,004	1,08	0,047 ±0,004 0,0094±0,0007	0,046 ±0,002 0,0098±0,0004 0,2774 ±0,0015	1,19 ±0,16
O _{III}	0,37 0,01 0,20	0,0039±0,0011 0,225 ±0,004	0,97	0,428 ±0,004 0,0036±0,0008	0,426 ±0,002 0,00371±0,0004 0,2226 ±0,0015	1,21 ±0,15
O _{IV}	-0,05 0,16 -0,05	0,1597±0,0007 -0,026 ±0,004	1,04	0,045 ±0,004 0,1597±0,0007	0,042 ±0,002 0,1588±0,0004 -0,0231±0,0015	1,32 ±0,16
O _V	0,17 0,22 -0,17	0,2208 ±0,0007 -0,183 ±0,004	1,01	0,190 ±0,005 0,2210 ±0,0008	0,189 ±0,002 0,2211 ±0,0004 -0,178 ±0,002	1,60 ±0,16
O _{VI}	0,06 0,23 0,16	0,2312 ±0,0007 0,143 ±0,004	1,02	0,191 ±0,005 0,2302±0,0008	0,085 ±0,002 0,2324±0,0004 0,149 ±0,002	1,80 ±0,17
H ₂ O _I	0,31 0,15 -0,45	0,1538±0,0007 -0,4480±0,004	1,20	0,351±0,004 0,1544±0,0007	0,3475±0,0015 0,16369±0,00035 -0,4526±0,0015	0,91 ±0,14
H ₂ O _{II}	0,05 0,09 -0,45	0,0886±0,0007 -0,429 ±0,004	0,90	-0,075 ±0,004 0,0886±0,0007	-0,076±0,002 0,0892±0,0004 -0,438 ±0,02	1,51 ±0,16
H ₂ O _{III}	-0,31 0,10 -0,05	0,0909 ±0,0007 -0,003 ±0,004	0,86	-0,375 ±0,004 0,0914±0,0007	-0,3672±0,0015 0,09178±0,00035 -0,0007±0,0015	0,76 ±0,14
H ₂ O _{IV}	-0,27 0,18 0,28	0,1759±0,0007 0,315 ±0,004	0,89	-0,282 ±0,004 0,1760±0,0007	-0,278±0,002 0,17605±0,00035 0,3084±0,0015	1,02 ±0,16

H K L I P J K P C				H K L I P J K P C				H K L I P J K P C				H K L I P J K P C				H K L I P J K P C				H K L I P J K P C														
0	2	0	165	119	4	6	0	323	211	0	4	0	248	197	1	4	0	891	771	1	5	4	773	-796	2	9	-1	2122	-1992	1	13	-6	933	905
0	2	0	1112	-119	3	1	0	323	211	0	5	2	243	-239	1	4	5	903	-1121	1	5	5	791	-826	2	9	-1	1774	1176	2	13	-1	1451	1166
0	6	0	591	534	4	8	0	513	481	0	0	3	631	-651	1	2	0	801	919	1	5	0	810	884	2	9	-4	1305	1288	2	13	-4	1360	1243
0	8	0	1462	1701	4	9	0	110	-133	0	7	3	483	-478	1	2	4	578	-488	1	5	-1	2947	-2996	2	9	-5	1433	-1501	2	13	-4	1482	-1501
0	10	0	1033	851	4	10	0	179	-403	0	8	3	368	336	1	2	-2	820	-714	1	5	-3	2887	-2879	2	9	-14	1215	-1225	2	13	-4	1215	-1225
0	14	0	718	-740	4	12	0	310	-113	0	9	4	114	-176	1	2	-4	820	-714	1	5	-3	2008	-1988	2	9	-14	773	-621	2	13	-5	1044	-98
0	14	0	973	867	4	12	0	735	-734	0	10	3	504	-551	1	2	-4	949	937	1	5	-4	523	-553	2	9	-3	676	-621	2	13	-6	648	64
0	16	0	88	470	4	13	0	128	-87	0	11	3	334	257	1	2	-6	1070	-1119	1	5	-5	1093	-1160	2	9	-1	734	-721	2	13	-3	1580	157
0	16	0	368	218	4	14	0	177	-177	0	12	3	291	322	1	2	-4	1378	-1359	2	9	-3	639	-639	2	13	-3	1650	-1650	2	17	-17	1664	1664
0	18	0	1080	959	4	15	0	236	-157	0	13	4	374	-374	1	2	-12	1789	-1789	2	9	-12	1185	-1185	2	13	-3	1109	-1119	2	17	-17	1664	1664
0	22	0	211	196	4	16	0	672	-707	0	14	3	177	-173	2	2	-5	874	-907	2	5	3	611	666	4	9	-3	775	791	4	13	-3	1279	-1204
0	24	0	1013	959	4	17	0	169	174	0	15	3	215	-182	2	2	-1	1913	-1266	2	5	-1	1632	1487	4	9	-3	734	693	4	13	-2	2739	-2914
0	26	0	159	223	4	18	0	912	-912	0	16	3	369	338	2	2	-2	1174	-1216	2	5	-3	1393	-1296	4	9	-6	884	-898	4	13	-4	703	-699
0	30	0	716	-720	4	19	0	204	-253	0	17	4	454	-454	2	2	-4	1734	-1734	2	5	-3	1198	-1127	4	9	-6	884	-898	4	13	-4	703	-699
0	30	0	165	42	4	20	0	917	-898	0	18	3	499	-494	2	2	-3	1005	-974	2	5	-3	742	688	4	9	-1	556	456	4	13	-1	1374	-1408
0	32	0	687	649	4	21	0	494	-496	0	19	3	50	23	4	1	-6	896	-815	2	5	-6	926	919	4	9	-2	564	-	4	13	-2	800	815
0	34	0	1332	1568	4	22	0	180	-169	0	20	3	588	111	2	2	-1	1857	-1789	2	5	-7	787	-787	4	9	-2	747	-747	4	13	-2	706	-691
1	2	0	318	-272	4	23	0	375	-298	0	21	3	448	-445	5	1	-2	798	-772	3	5	-3	1002	-1063	5	9	-3	947	-981	4	13	-5	740	751
1	3	0	1802	-1675	4	25	0	432	-240	0	23	3	213	-200	7	1	-3	541	-502	3	5	4	750	-759	5	9	-4	883	894	5	13	-1	1279	-1289
1	5	0	718	-740	4	27	0	464	-257	0	25	3	114	-98	9	1	-4	785	-743	3	5	-2	1488	-1480	6	9	-1	471	-404	5	13	-4	912	-757
1	5	0	490	-548	4	27	0	464	-257	0	25	3	114	-98	9	1	-4	785	-743	3	5	-2	1488	-1480	6	9	-1	471	-404	5	13	-4	912	-757
1	6	0	1212	-1204	4	27	0	464	-257	0	25	3	114	-98	9	1	-4	785	-743	3	5	-2	1488	-1480	6	9	-1	471	-404	5	13	-4	912	-757
1	7	0	330	601	4	28	0	314	-350	0	27	3	174	-161	6	1	-5	730	-770	3	5	-3	1135	-1081	1	10	-1	4515	-2194	6	13	-1	628	623
1	7	0	1047	-1047	4	28	0	314	-350	0	27	3	174	-161	6	1	-5	730	-770	3	5	-3	1135	-1081	1	10	-1	4515	-2194	6	13	-1	628	623
1	9	0	1437	1443	4	30	0	401	-401	0	29	3	28	-19	3	1	-5	700	-772	4	10	-1	567	-567	1	10	-1	1005	-1053	6	13	-4	841	-1182
1	10	0	1030	-909	4	31	0	512	-448	0	30	3	310	-264	2	2	-7	644	-629	4	10	-5	1897	-1914	1	10	-5	645	-752	1	14	-4	494	414
1	11	0	1328	-1334	4	32	0	63	38	0	32	0	1486	1865	3	2	1	813	-755	4	10	-1	1888	-1888	1	10	-1	2110	-1794	1	14	-3	1087	1092
1	11	0	1047	-1047	4	32	0	63	38	0	32	0	1486	1865	3	2	1	813	-755	4	10	-1	1888	-1888	1	10	-1	2110	-1794	1	14	-3	1087	1092
1	13	0	518	-745	4	33	0	128	175	0	34	4	514	-487	3	4	-5	1916	-1941	4	10	-6	1419	1439	1	10	-6	1346	1289	1	14	-1	1483	1320
1	14	0	617	-523	4	35	0	489	-257	0	36	4	261	-270	3	4	-5	1722	-1113	4	10	-7	327	-334	1	10	-6	1429	-1512	1	14	-2	2650	2684
1	15	0	477	332	4	36	0	159	-130	0	38	4	587	-581	3	4	-6	1181	-1133	5	10	-3	917	818	2	10	-1	3639	3614	1	14	-4	1006	-988
1	17	0	651	622	4	38	0	402	-402	0	40	4	683	-683	3	4	-6	1307	-1287	5	10	-3	917	818	2	10	-1	3639	3614	1	14	-4	1006	-988
1	17	0	651	622	4	38	0	402	-402	0	40	4	683	-683	3	4	-6	1307	-1287	5	10	-3	917	818	2	10	-1	3639	3614	1	14	-4	1006	-988
1	18	0	702	688	4	39	0	284	-269	0	42	4	412	198	5	4	-1	2036	-2000	5	10	-4	580	-494	2	10	-2	1570	-1433	2	14	-3	2051	-1819
1	19	0	702	-727	4	40	0	196	-191	0	44	4	520	-525	4	4	-2	1611	-1560	6	10	-2	563	-488	2	10	-2	1010	-1031	2	14	-3	2051	-1819
1	21	0	486	-486	4	42	0	285	-242	0	46	4	412	198	5	4	-1	2036	-2000	5	10	-4	580	-494	2	10	-2	1570	-1433	2	14	-3	2051	-1819
1	21	0	813	-798	4	42	0	169	-169	0	46	4	412	198	5	4	-1	2036	-2000	5	10	-4	580	-494	2	10	-2	1570	-1433	2	14	-3	2051	-1819
1	22	0	75	-80	4	43	0	169	-169	0	46	4	412	198	5	4	-1	2036	-2000	5	10	-4	580	-494	2	10	-2	1570	-1433	2	14	-3	2051	-1819
1	23	0	384	382	4	44	0	97	-12	0	48	4	254	-244	5	4	-1	1130	-1178	1	6	2	364	-364	2	10	-1	1453	-1227	2	14	-5	1900	-1605
1	23	0	384	382	4	44	0	97	-12	0	48	4	254	-244	5	4	-1	1130	-1178	1	6	2	364	-364	2	10	-1	1453	-1227	2	14	-5	1900	-1605
1	23	0	765	775	4	44	0	97	-12	0	48	4	254	-244	5	4	-1	1130	-1178	1	6	2	364	-364	2	10	-1	1453	-1227	2	14	-5	1900	-1605
1	26	0	236	240	4	46	0	146	-157	0	50	4	121	94	5	4	-5	992	-675	1	6	-1	1477	-1494	3	10	-5	659	632	3	14	-1	443	-293
1	27	0	588	-634	4	47	0	196	-194	0	52	4	146	-146	5	4	-6	1170	-1225	1	6	-1	1477	-1494	3	10	-5	659	632	3	14	-1	443	-293
1	27	0	588	-634	4	47	0	196	-194	0	52	4	146	-146	5	4	-6	1170	-1225	1	6	-1	1477	-1494	3	10	-5	659	632	3	14	-1	443	-293
1	29	0	575	-496	4	50	0	30	-47	0	54	4	183	-181	6	4	-2	581	-625	1	6	-4	1682	-1703	4	10	-1	1498	1380	1	14	-4	920	-884
1	30	0	55	-38	4	50	0	30	-47	0	54	4	183	-181	6	4	-2	581	-625	1	6	-4	1682	-1703	4	10	-1	1498	1380	1	14	-4	920	-884
1	31	0	315	264	4	51	0	311	-361	0	56	4	232	-190	6	4	-5	527	-646	2	6	3	1714	-1728	4	10	-1	1579	1582	4	14	-1	886	885
1	31	0	213	274	4	51	0	311	-361	0	56	4	232	-190	6	4	-5	527	-646	2	6	3	1714	-1728	4	10	-1	1579	1582	4	14	-1	886	885
1	33	0	133	109	4	53	0	1	96	0	60	4	224	-204	-137	1	3	1838	-1867	6	6	-1	3051	-3308	4	10	-5	1739	1642	4	14	-3	755	-675

TABLEAU II

LISTE DES FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVES ET CALCULES

$$(F_0 \times 100, KF_0 \times 100)$$

TABLEAU III

Coefficients des facteurs de température anisotropes ($\times 10^4$)

Atomes	β_{11}	β_{33}	β_{13}	Atomes	β_{11}	β_{33}	β_{13}
Ni	204	134	82	C _V	348	158	209
N _I	90	35	0,3	O _{VI}	299	146	155
N _{II}	93	111	20	H ₂ O _I	117	56	17
O _I	89	226	117	H ₂ O _{II}	271	101	122
O _{II}	183	147	109	H ₂ O _{III}	46	105	23
O _{III}	178	145	114	H ₂ O _{IV}	163	174	138
O _{IV}	241	113	129				

CHAPITRE VI.

LOCALISATION DES ATOMES D'HYDROGENE

Au terme de l'affinement de la structure, les coordonnées des atomes sont connues avec une exactitude suffisante pour envisager la détermination des positions des atomes d'hydrogène. Aux quatre molécules d'eau correspondent huit atomes d'hydrogène que nous avons tenté de localiser en fonction de données radiocristallographiques et physico-chimiques.

Données radiocristallographiques

- La précision sur les coordonnées et sur les facteurs de température précédemment déterminés est suffisante pour que l'on puisse attribuer aux atomes d'hydrogène les pics résiduels des séries-différences $(\rho_O - \rho_C)_{yz}$ et $(\rho_O - \rho_C)_{xy}$.

- L'affinement des coordonnées des atomes d'hydrogène par la méthode des moindres carrés doit se traduire par une diminution de la valeur du résidu R.

Données physico-chimiques

- Dans les molécules d'eau de constitution d'un sel hydraté, les valeurs des distances O-H et de l'angle H-O-H sont respectivement voisines de 0,99 Å et 106° (30).

- Les molécules d'eau sont probablement

liées entre elles ou aux atomes d'oxygène des ions nitrates par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Ces liaisons ont, dans les hydrates, des longueurs caractéristiques, comprises entre 2,70 et 2,90 Å qui permettent leur identification. D'autre part, les atomes d'hydrogène portent des charges positives qui les éloignent par répulsion électrostatique du cation coordonné : les liaisons hydrogène s'établissent donc probablement entre les différents octaèdres de coordination des atomes de nickel, ou entre ces octaèdres et les ions nitrates.

- L'étude par spectrographie infrarouge des vibrations des groupements O-H donne des informations sur les longueurs des liaisons hydrogène (Cf. Chapitre VIII).

I- Détermination du site des atomes d'hydrogène

Nous avons effectué les séries-différences $(\rho_O - \rho_C)_{xy}$ et $(\rho_O - \rho_C)_{yz}$ à l'aide du photosommateur harmonique en utilisant les coefficients $(F_O - F_C)$ obtenus à la suite de l'affinement tridimensionnel (tableau II).

Les photosommes $(^{\circ})$ présentent de faibles pics au voisinage des atomes d'oxygène des molécules d'eau, mais ces maximums sont en nombre supérieur à celui des atomes d'hydrogène. Nous avons donc déterminé les positions des atomes d'hydrogène les plus probables en tenant compte à la fois des positions des maximums sur les deux photosommes et des critères physico-chimiques. Neuf distances O-O compatibles avec l'existence de liaisons hydrogène ont été retenues

$(^{\circ})$: La faible intensité des pics des fonctions $(\rho_O - \rho_C)$ ne nous a pas permis de reproduire convenablement ces photosommes.

(tableau IV) . On constate que l'atome d'hydrogène $H_{I,1}$ appartenant à la molécule d'eau H_2O_I , peut être lié soit à O_I , soit à H_2O_{III} ; nous avons choisi la première de ces possibilités comme hypothèse de travail.

La longueur d'une liaison O-H étant environ trois fois plus courte que la longueur d'une liaison hydrogène, nous avons situé les atomes d'hydrogène au tiers des distances O-O à partir de l'atome d'oxygène, des molécules d'eau. Les coordonnées des atomes d'hydrogène ainsi déterminées figurent dans le tableau V, colonne 2.

II- Affinement des coordonnées des atomes d'hydrogène

L'affinement tridimensionnel des coordonnées des atomes d'hydrogène est effectué avec le programme "ORFLS" et l'ordinateur UNIVAC.

Les valeurs des coordonnées et des facteurs de température isotropes des atomes de nickel, d'oxygène et d'azote sont maintenues constantes. Nous avons introduit dans le programme la table de diffusion de l'atome d'hydrogène calculée par HANSON et COLL ⁽²⁸⁾. Les facteurs de température des atomes d'hydrogène ont été affectés d'une valeur initiale de $2,5 \text{ \AA}^2$, soit environ deux fois la valeur moyenne des facteurs de température des autres atomes ⁽³¹⁾. L'affinement concerne 32 paramètres x , y , z et B des atomes d'hydrogène et 17 facteurs d'échelle.

Après un cycle d'affinement, les paramètres prennent les valeurs réunies dans le tableau V, colonnes 3 et 4. Le calcul ne se poursuit pas car le facteur de température de l'atome $H_{II,2}$ prend une valeur négative.

Nous avons alors attribué aux atomes d'hydrogène, des facteurs B égaux à $(2,5 + \frac{\Delta B}{4}) \text{\AA}^2$, ΔB étant la variation subie par B pour chaque atome au cours du cycle d'affinement précédent. Les facteurs de température ainsi obtenus (tableau V, colonne 5) sont maintenus constants dans la suite de l'affinement.

Le calcul est poursuivi en deux cycles au cours desquels le résidu s'abaisse de 0,085 à 0,081. Les coordonnées des atomes d'hydrogène obtenues au terme de l'affinement figurent dans le tableau V, colonne 6.

Remarques: a) Les variations des coordonnées au cours des deux derniers cycles sont inférieures aux valeurs des incertitudes, il est donc inutile de poursuivre l'affinement.

b) La diminution du résidu de 0,085 à 0,081 est peu importante, mais on remarque que d'une part, la contribution des atomes d'hydrogène à la valeur des facteurs de structure est très faible, et que d'autre part, les intensités des réflexions enregistrées avec une méthode photographique sont trop imprécises pour parvenir à un meilleur accord avec les intensités calculées.

c) Le fait suivant nous prouve l'efficacité de l'affinement des atomes d'hydrogène. Le paramètre z de l'atome d'hydrogène $H_{I,2}$ évalué initialement à $-0,38$, a été introduit dans le programme avec la valeur $+0,38$ à la suite d'une erreur de transcription ; l'affinement donne, après le premier cycle : $z = +0,43$, après le troisième cycle : $z = +0,60 \equiv -0,40$. Ainsi le paramètre z reprend une valeur convenable après avoir subi une variation $\Delta z = 0,22$.

d) Nous avons considéré initialement que la molécule d'eau H_2O_I était liée à l'atome O_I . Cette hypothèse s'est révélée fausse, car au terme de l'affinement l'a-

tome $H_{I,1}$ se situe à proximité de la droite séparant les atomes d'oxygène des molécules d'eau H_2O_I et H_2O_{III} .

III- Conclusion

On constate que les distances O-H (tableau IV) sont inférieures aux valeurs déterminées habituellement par spectrographie infrarouge ou par diffraction des neutrons. Ces distances sont ici imprécises mais nous avons remarqué que dans plusieurs structures déterminées par diffraction des rayons X, les distances O-H étaient inférieures à $1 \text{ \AA}$. Ainsi LUZZATI⁽³²⁾ trouve une distance moyenne de $0,91 \text{ \AA}$ dans l'acide nitrique trihydraté ; ZALKIN et Coll...⁽³³⁾ ayant déterminé avec précision la structure du sulfate de magnésium hexahydraté, trouvent douze distances O-H comprises entre $0,5$ et $1 \text{ \AA}$.

Ces distances anormalement courtes peuvent s'interpréter si l'on considère que la diffusion des rayons X est due essentiellement aux électrons ; or, dans la liaison O-H covalente et polarisée, la probabilité de présence de l'électron de l'atome d'hydrogène autour du proton n'a plus une symétrie sphérique : l'électron est " déplacé " vers l'atome d'oxygène.

Bien que les positions des atomes d'hydrogène soient imprécises, nous avons localisé correctement les liaisons hydrogène. Elles sont compatibles avec les données physico-chimiques et permettent de rendre compte de la cohésion des différents plans du cristal comme nous le verrons au Chapitre suivant. Enfin, l'existence des huit liaisons hydrogène sera confirmée par l'étude des vibrations des groupements O-H par spectrographie infrarouge.

TABLEAU IV

Atomes d'hydrogène	liaisons hydrogène	longueurs des liaisons hydrog.	liaisons O-H	longueurs des liaisons O-H
H _I , 1	O(H ₂ O _I)-H _I , 1 O _I	2,796 Å		
H _I , 1	O(H ₂ O _I)-H _I , 1...H ₂ O _{III}	2,928 Å	O(H ₂ O _I)-H _I , 1	0,56 Å
H _I , 2	O(H ₂ O _I)-H _I , 2..... O _V	2,754 Å	O(H ₂ O _I)-H _I , 2	0,79 Å
H _{II} , 1	O(H ₂ O _{II})-H _{II} , 1...O _{II}	2,834 Å	O(H ₂ O _{II})-H _{II} , 1	0,70 Å
H _{II} , 2	O(H ₂ O _{II})-H _{II} , 2	2,898 Å	O(H ₂ O _{II})-H _{II} , 2	0,88 Å
H _{III} , 1	O(H ₂ O _{III})-H _{III} , 1...O _I	2,807 Å	O(H ₂ O _{III})-H _{III} , 1	0,68 Å
H _{III} , 2	O(H ₂ O _{III})-H _{III} , 2...O _{III}	2,853 Å	O(H ₂ O _{III})-H _{III} , 2	0,61 Å
H _{IV} , 1	O(H ₂ O _{IV})-H _{IV} , 1...O _V	2,806 Å	O(H ₂ O _{IV})-H _{IV} , 1	0,68 Å
H _{IV} , 2	O(H ₂ O _{IV})-H _{IV} , 2...H ₂ O _I	2,892 Å	O(H ₂ O _{IV})-H _{IV} , 2	1,10 Å
	mo _y . 2,846 ⁺ Å, 0,073			mo _y . 0,74 Å, 0,3 ⁺

TABLEAU V

Atomes d'hydrogène	Coordonnées initiales	Coordonnées après le premier cycle d'affinement	B après le premier cycle d'affinement	$2,5 + \frac{A+B}{4}$	Coordonnées finales et précision
$H_{I,1}$	x = + 0,31 y = + 0,128 z = + 0,50	+ 0,37 + 0,117 + 0,59	11,9 Å ²	4,8 Å ²	+ 0,23 ± 0,05 + 0,135 ± 0,009 + 0,00 ± 0,05
$H_{I,2}$	x = + 0,26 y = + 0,175 z = - 0,33	+ 0,1 + 0,160 + 0,43	12,1 Å ²	4,9 Å ²	+ 0,062 ± 0,05 + 0,171 ± 0,009 + 0,00 ± 0,05
$H_{II,1}$	x = - 0,07 y = + 0,55 z = - 0,36	- 0,02 + 0,085 - 0,35	2,6 Å ²	2,5 Å ²	+ 0,004 ± 0,04 + 0,063 ± 0,003 - 0,39 ± 0,04
$H_{II,2}$	x = - 0,04 y = + 0,115 z = - 0,19	+ 0,01 + 0,111 - 0,32	- 3,8 Å ²	0,9 Å ²	- 0,03 ± 0,03 + 0,114 ± 0,007 - 0,35 ± 0,03
$H_{III,1}$	x = - 0,50 y = + 0,095 z = + 0,07	- 0,1 + 0,094 + 0,07	1,1 Å ²	2,2 Å ²	- 0,41 ± 0,04 + 0,102 ± 0,007 + 0,09 ± 0,04
$H_{III,2}$	x = - 0,37 y = + 0,000 z = - 0,00	- 0,36 + 0,075 - 0,09	0,4 Å ²	2,0 Å ²	- 0,38 ± 0,03 + 0,072 ± 0,007 - 0,05 ± 0,03
$H_{IV,1}$	x = - 0,29 y = + 0,10 z = + 0,31	- 0,20 + 0,109 + 0,30	0,3 Å ²	3,9 Å ²	- 0,17 ± 0,04 + 0,139 ± 0,008 + 0,40 ± 0,04
$H_{IV,2}$	x = - 0,40 y = + 0,165 z = + 0,30	- 0,34 + 0,165 + 0,46	5,7 Å ²	3,3 Å ²	- 0,31 ± 0,04 + 0,103 ± 0,007 + 0,47 ± 0,04

CHAPITRE VII.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

I- Coordination des atomes de nickel

Chaque atome de nickel est au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre molécules d'eau ($\text{H}_2\text{O}_\text{I}$, $\text{H}_2\text{O}_\text{II}$, $\text{H}_2\text{O}_\text{III}$, $\text{H}_2\text{O}_\text{IV}$) et deux atomes d'oxygène (O_I , O_IV) appartenant chacun à un ion nitrate, ces deux atomes sont en position cis dans l'octaèdre (Figures 2,3,4).

Les distances et les angles interatomiques sont les suivants :

- Distances Ni-O

Ni- $\text{H}_2\text{O}_\text{I}$	2,086 Å	Ni- $\text{H}_2\text{O}_\text{IV}$	2,039 Å
Ni- $\text{H}_2\text{O}_\text{II}$	2,053 Å	Ni- O_I	2,079 Å
Ni- $\text{H}_2\text{O}_\text{III}$	2,084 Å	Ni- O_IV	2,052 Å

Valeur moyenne: 2,065 Å

Incertitude moyenne : $\pm$ 0,014 Å

- Distances O-O

$\text{H}_2\text{O}_\text{I}$ - $\text{H}_2\text{O}_\text{II}$	2,884 Å	$\text{H}_2\text{O}_\text{II}$ - O_I	3,149 Å
$\text{H}_2\text{O}_\text{I}$ - $\text{H}_2\text{O}_\text{IV}$	2,892 Å	$\text{H}_2\text{O}_\text{III}$ - $\text{H}_2\text{O}_\text{IV}$	2,816 Å
$\text{H}_2\text{O}_\text{I}$ - O_I	2,796 Å	$\text{H}_2\text{O}_\text{III}$ - O_I	3,001 Å
$\text{H}_2\text{O}_\text{I}$ - O_IV	2,926 Å	$\text{H}_2\text{O}_\text{III}$ - O_IV	2,875 Å
$\text{H}_2\text{O}_\text{II}$ - $\text{H}_2\text{O}_\text{III}$	2,945 Å	$\text{H}_2\text{O}_\text{IV}$ - O_IV	3,052 Å

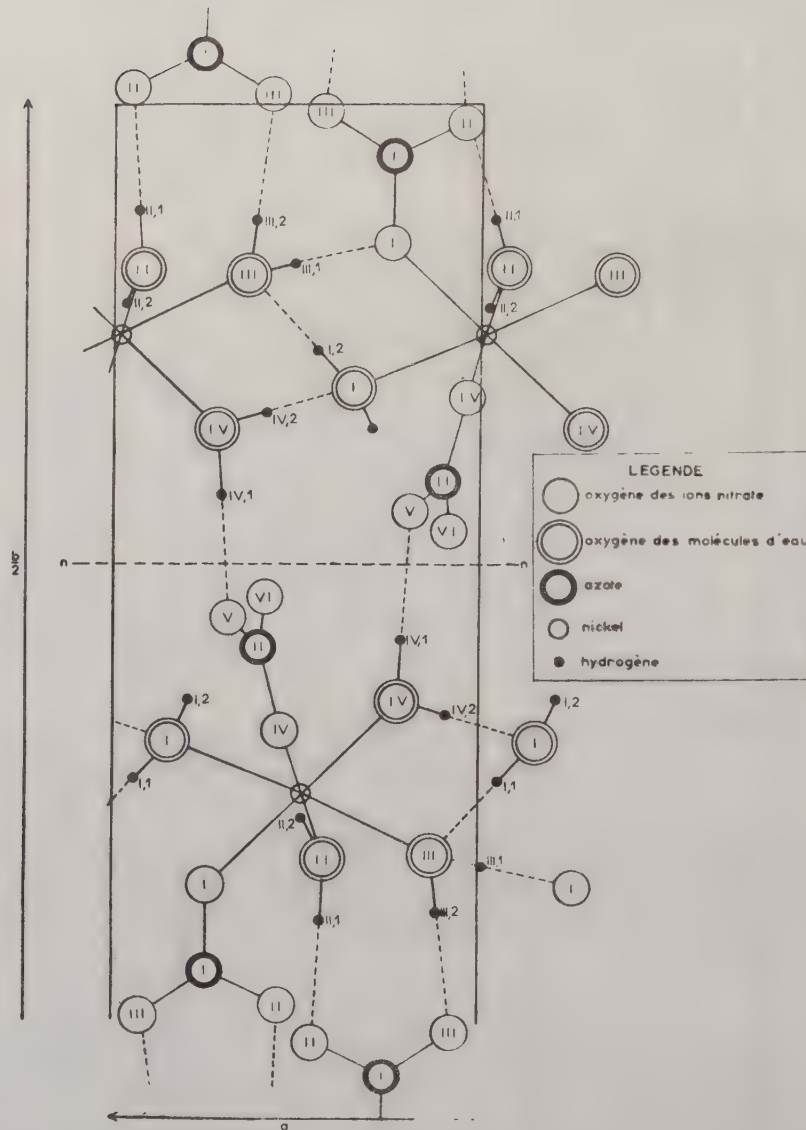


FIGURE 2

PROJECTION SUIVANT L'AXE 001 DES
ATOMES D'UNE DEMI-MAILLE

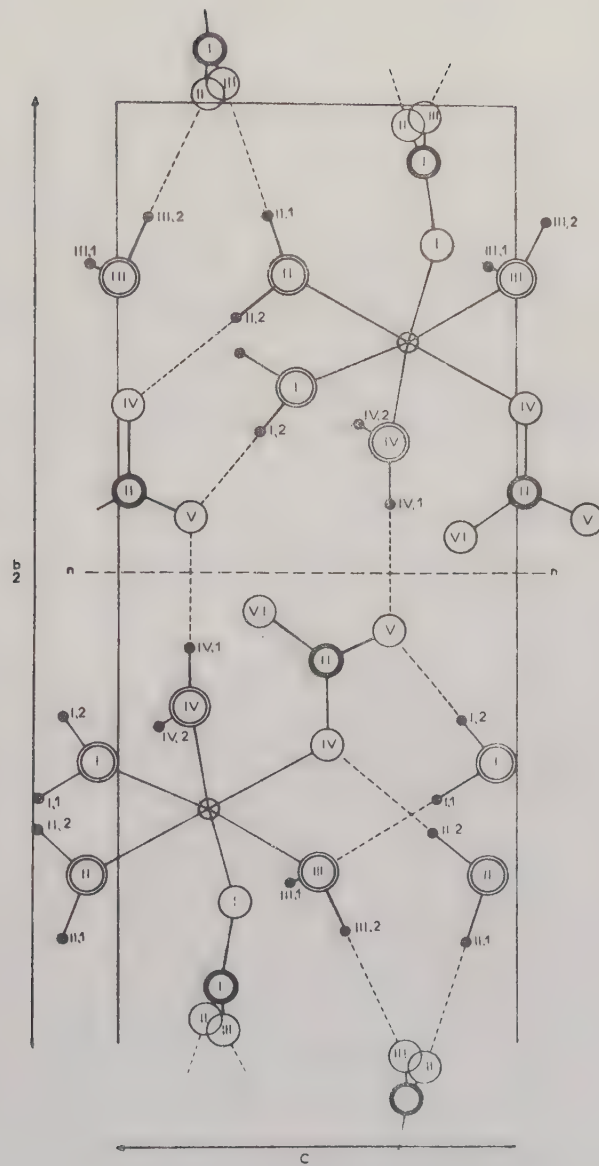


FIGURE 3

PROJECTION SUIVANT L'AXE 100 DES
ATOMES D'UNE DEMI-MAILLE

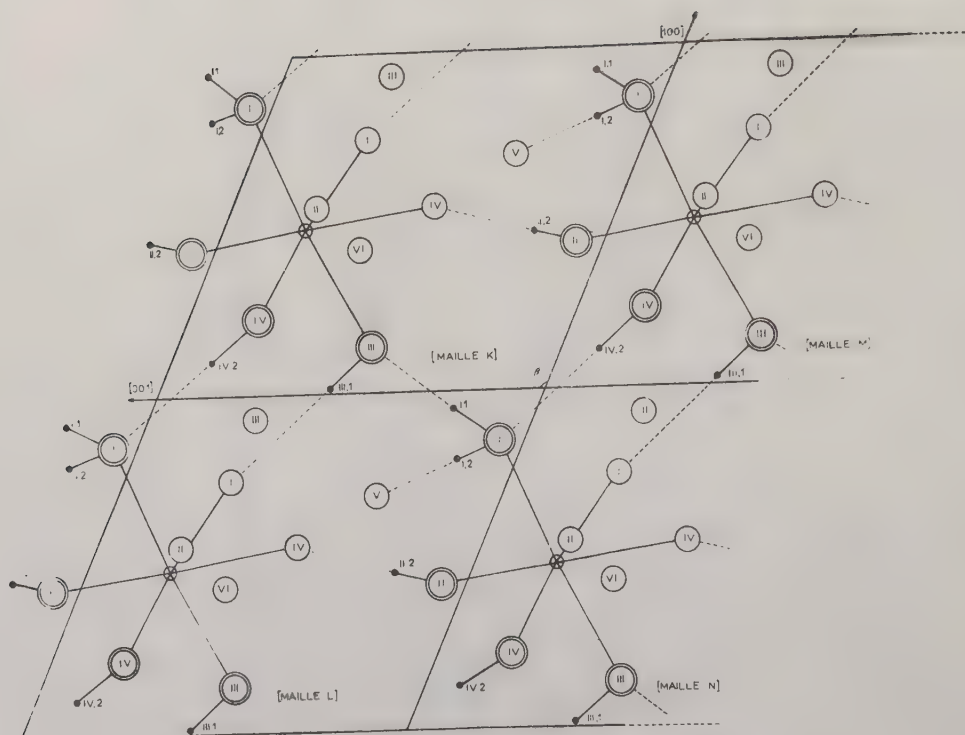


FIGURE 4

PROJECTION DES ATOMES DE LA COUCHE B

SUR LE PLAN (080)

(Les atomes d'azote ne sont pas représentés)



Valeur moyenne : $2,894 \text{ \AA}$

Incertitude moyenne : $\pm 0,023 \text{ \AA}$

- Angles O-Ni-O

$\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}-\text{Ni}-\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}$	$90^\circ 45'$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}-\text{Ni}-\text{O}_{\text{I}}$	$96^\circ 59'$
$\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}-\text{Ni}-\text{H}_2\text{O}_{\text{IV}}$	$96^\circ 57'$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{III}}-\text{Ni}-\text{H}_2\text{O}_{\text{IV}}$	$86^\circ 10'$
$\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}-\text{Ni}-\text{O}_{\text{I}}$	$86^\circ 58'$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{III}}-\text{Ni}-\text{O}_{\text{I}}$	$92^\circ 16'$
$\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}-\text{Ni}-\text{O}_{\text{IV}}$	$90^\circ 34'$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{III}}-\text{Ni}-\text{O}_{\text{IV}}$	$88^\circ 4'$
$\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}-\text{Ni}-\text{H}_2\text{O}_{\text{III}}$	$90^\circ 35'$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{IV}}-\text{Ni}-\text{O}_{\text{IV}}$	$96^\circ 29'$
$\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}-\text{Ni}-\text{H}_2\text{O}_{\text{IV}}$	$82^\circ 29'$	$\text{O}_{\text{I}}-\text{Ni}-\text{O}_{\text{IV}}$	$79^\circ 26'$

Remarques : a) La valeur moyenne des distances Ni-O ($2,065 \text{ \AA}$) est comprise entre $2,10 \text{ \AA}$, distance calculée en faisant la somme des rayons ioniques : $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0,78 \text{ \AA}$ et $r_{\text{O}^{2-}} = 1,32 \text{ \AA}$ déterminés par GOLDSCHMIDT (34), et $2,05 \text{ \AA}$, distance calculée en faisant la somme des rayons de covalence : $r_{\text{Ni}} = 1,39 \text{ \AA}$ et $r_{\text{O}} = 0,66 \text{ \AA}$ déterminés par PAULING. (35).

b) L'octaèdre de coordination de l'atome de nickel est sensiblement déformé ; on remarque en particulier que la distance séparant les atomes d'oxygène O_{I} et O_{IV} est $2,64 \text{ \AA}$, valeur inférieure de $0,254 \text{ \AA}$ à la longueur moyenne des arêtes de l'octaèdre.

II-Structure des ions nitrates

Les distances et les angles interatomiques

sont les suivants :

- Ion nitrate I ($N_I, O_I, O_{II}, O_{III}$)

Distances N-O		Distances O-O	
N_I-O_I	1,293 Å	O_I-O_{II}	2,170 Å
N_I-O_{II}	1,244 Å	$O_{II}-O_{III}$	2,167 Å
N_I-O_{III}	1,213 Å	$O_{III}-O_I$	2,154 Å
Moyenne :	1,250 Å	Moyenne :	2,163 Å
Angles O-N-O		Angles O-O-O	
$O_I-N_I-O_{II}$	117,65°	$O_I-O_{II}-O_{III}$	59,55°
$O_{II}-N_I-O_{III}$	123,81°	$O_{II}-O_{III}-O_I$	60,30°
$O_{III}-N_I-O_I$	118,52°	$O_{III}-O_I-O_{II}$	60,15°
Moyenne :	120 °	Moyenne :	60°

- Ion nitrate II ($N_{II}, O_{IV}, O_V, O_{VI}$)

Distances N-O		Distances O-O	
$N_{II}-O_{IV}$	1,304 Å	$O_{IV}-O_V$	2,203 Å
$N_{II}-O_V$	1,264 Å	O_V-O_{VI}	2,179 Å
$N_{II}-O_{VI}$	1,236 Å	$O_{VI}-O_{IV}$	2,204 Å
Moyenne :	1,268 Å	Moyenne :	2,195 Å

Angles O-N-O		Angles O-O-O	
$O_{IV}-N_{II}-O_V$	118,25°	$O_{IV}-O_V-O_{VI}$	60,40°
$O_V-N_{II}-O_{VI}$	121,30°	$O_V-O_{VI}-O_{IV}$	60,35°
$O_{VI}-N_{II}-O_{IV}$	120,45°	$O_{VI}-O_{IV}-O_V$	59,25°
Moyenne :	120°	Moyenne :	60°

La valeur moyenne de l'incertitude sur ces distances interatomiques est $\pm 0,023 \text{ \AA}$.

Remarque : On constate que les deux ions nitrates sont déformés : les liaisons N_I-O_I et $N_{II}-O_{IV}$, établies entre un atome d'azote et un atome d'oxygène coordonné à l'atome de nickel, sont plus longues que les autres liaisons N-O. En effet, on observe :

- dans l'ion nitrate I
distance N_I-O_I , 1,293 Å
moyenne des distances N_I-O_{II} et N_I-O_{III} , 1,228 Å ;
- dans l'ion nitrate II
Distance $N_{II}-O_{IV}$: 1,304 Å,
moyenne des distances $N_{II}-O_V$ et $N_{II}-O_{VI}$, 1,250 Å .

On constate que l'écart avec une symétrie ternaire parfaite est supérieur à l'incertitude expérimentale.

III- Arrangement des octaèdres et des ions nitrates

Le nitrate de nickel tétrahydraté présente une structure stratifiée : elle est constituée par un empilement de couches perpendiculaires à l'axe (010). Deux couches d'ions nitrates s'intercalent entre deux couches occupées par

les atomes de nickel et leur entourage octaédrique.

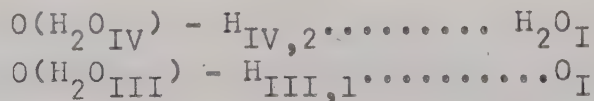
Dans la maille du tétrahydrate, quatre couches A, B, C et D d'octaèdres sont régulièrement espacées (figures 2,3,5), la distance entre deux couches est égale au quart de la longueur de l'axe (010), soit 6,81 Å. A ces couches A, B, C, et D sont liées huit couches 1 A, 2 A, 1 B, 2 B, etc... d'ions nitrates. Sur la figure 5, nous avons schématisé les couches d'octaèdres par les plans passant par les atomes de nickel, et les couches d'ions nitrates par les plans passant par les atomes d'azote.

a) Constitution des couches d'octaèdres

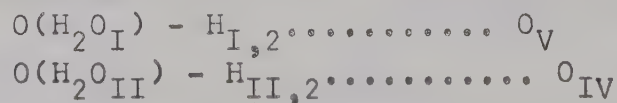
Dans les couches A, B, C et D, les octaèdres sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogène. Décrivons les liaisons qui s'établissent entre les octaèdres appartenant à la couche B de cote $z = 1/8$. Le plan moyen de cette couche passe par les atomes de nickel Ni (K) Ni(L), Ni(M) Ni (N) appartenant à quatre mailles adjacentes K, L, M, N (figure 4). Les atomes de cette couche sont projetés sur le plan de la figure .

Les liaisons hydrogène s'établissent ainsi :

- entre les complexes K et L :



- entre les complexes K et M :



- entre les complexes K et N :



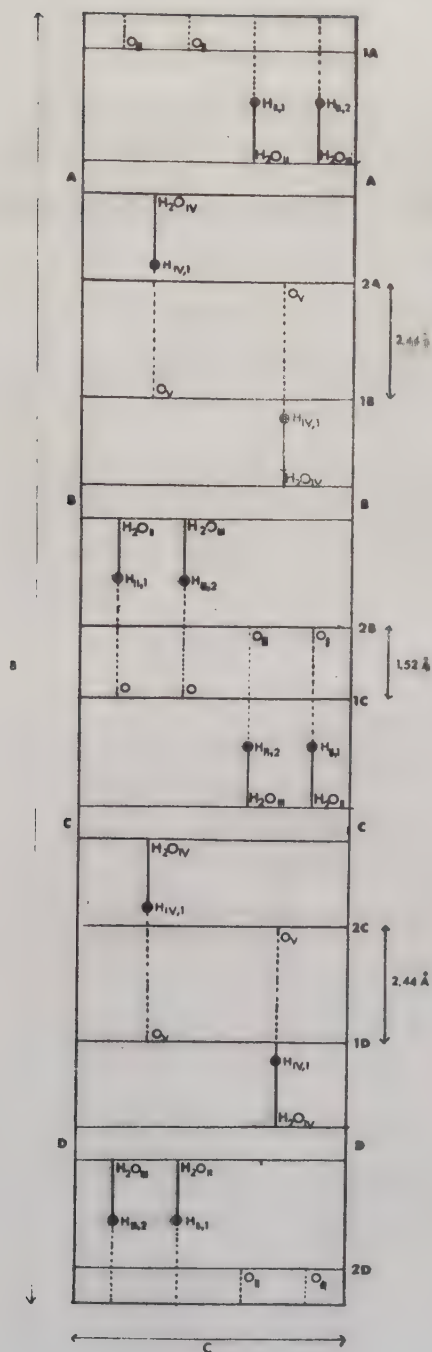


FIGURE 5

SCHEMA DE LA PROJECTION 100
MONTRANT LA DISPOSITION DES COUCHES

Ainsi, dans une même couche, les octaèdres forment des chaînes parallèles aux axes (100) , (001) , et (101) de la maille. Dans les directions (100) et (001) , chaque octaèdre est lié au suivant par deux liaisons hydrogène tandis que dans la direction (101) chaque octaèdre est lié au suivant par une seule liaison hydrogène.

Remarques :-L'arrangement des octaèdres dans les couches A, C, et D se déduit de l'arrangement précédent par application des opérations de symétrie de la maille.

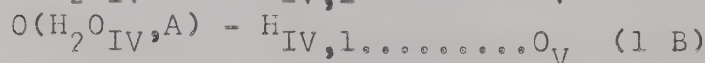
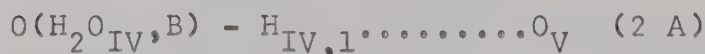
-Les réseaux bidimensionnels ainsi formés présentent une cohésion maximum dans la direction des chaînes : les plans de clivage des cristaux de tétrahydrate sont effectivement parallèles à ces chaînes .

b) Liaisons entre les couches d'octaèdres

La cohésion du cristal dans la direction (010) , perpendiculaire aux couches, est assurée par des liaisons hydrogène. Ces liaisons s'établissent entre les molécules d'eau d'une couche d'octaèdre et les atomes d'oxygène des ions nitrates liés à une couche voisine.

- Liaisons entre les couches A et B, ou C et D

Les figures 2, 3, et 5, montrent la présence de deux liaisons hydrogène par maille entre les couches A et B



ces deux liaisons sont symétriques par rapport au plan de symétrie n.

Les liaisons hydrogène entre les couches C et D

sont symétriques des précédentes par rapport au centre de la maille .

-Liaisons entre les couches B et C ou D et A

Entre les couches B et C s'établissent quatre liaisons hydrogène par maille, symétriques deux à deux par rapport au centre de la maille:

$O(H_2O_{II}, B) - H_{II,1} \cdots O_{II} (1 C)$ symétrique de

$O(H_2O_{II}, C) - H_{II,1} \cdots O_{II} (2 B)$

$O(H_2O_{III}, B) - H_{III,2} \cdots O_{III} (1 C)$ symétrique de

$O(H_2O_{III}, C) - H_{III,2} \cdots O_{III} (2 B)$

Entre les couches A et D se trouvent également quatre liaisons hydrogène symétriques des précédentes par rapport au plan de symétrie n.

c) Conclusion

Les distances séparant les atomes d'oxygène des ions nitrates appartenant à deux couches contiguës sont faibles; ainsi on observe :

- entre les couches 2 B et 1 C, ou 1 A et 2 D :

$O_{II} (2 B) - O_{II} (1 C) \quad 3,047 \text{ \AA}$

$O_{III} (2 B) - O_{III} (1 C) \quad 2,955 \text{ \AA}$

- entre les couches 2 A et 1 B ou 2 C et 1 D :

$O_{VI} (1 B) - O_V (2 A) \quad 2,679 \text{ \AA}$

La proximité des ions nitrates contrarie la stabilité du cristal, dès lors la cohésion dans la direction perpendiculaire aux couches ne peut s'expliquer que par l'intervention des liaisons hydrogène.

CHAPITRE VIII.

ETUDE DU NITRATE DE NICKEL TETRAHYDRATE PAR SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

Afin d'étayer les résultats de l'étude structurale concernant la disposition des liaisons hydrogène, et afin de préciser la nature des liaisons qui s'échangent entre l'atome de nickel et ses ligandes, nous avons été amenés à faire une étude par spectrographie infrarouge des vibrations des groupes hydroxyles et des ions nitrates dans le tétrahydrate.

A- TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Nous avons utilisé le spectrographe PERKIN-ELMER n° 125, à double faisceau et double monochromateur, permettant l'étude du domaine spectral compris entre 10.000 et 400 cm^{-1} . Nous avons mis en oeuvre la méthode d'absorption par les poudres préconisée par LECOMTE ⁽³⁶⁾. L'échantillon étudié est finement broyé à l'abri de l'humidité dans une boîte à gants balayée par un courant d'air sec. Il est ensuite étalé en couche mince entre deux fenêtres transparentes au rayonnement infrarouge. Après avoir constaté que les fenêtres en chlorure de sodium donnaient lieu à une réaction rapide de double décomposition avec les nitrates de nickel hydraté, nous avons utilisé des plaques de fluorine pour étudier le domaine des fréquences supérieures à 1200 cm^{-1} et des plaques de bromure, iodure de thallium (KRS 5) pour les fréquences inférieures. Lorsque les vibrations étudiées se situent à des fréquences supérieures à 1500 cm^{-1} , les échantillons sont enrobés de nujol ou de fluorolube, afin de diminuer la

diffusion du rayonnement par les grains de poudre.

Les échantillons de tétrahydrate traversés par le faisceau de rayons infrarouges sont portés à près de 40° C, température à laquelle ils ne peuvent s'hydrater ; cependant, afin de déceler une modification éventuelle de composition, nous enregistrons deux fois les bandes principales du spectre d'absorption.

B-ETUDE DES VIBRATIONS DES MOLECULES D'EAU

Nous avons étudié les vibrations fondamentales de valence et de déformation des molécules d'eau.

I- Bibliographie sommaire

-Vibrations de valence :

Les vibrations de valence des groupes O-H donnent des bandes d'absorption dans la région spectrale voisine de 3μ . Par deutériation, ces bandes sont déplacées vers les basses fréquences; le rapport des fréquences ν_{O-H}/ν_{O-D} , est peu inférieur à $\sqrt{2}$. Les groupes hydroxyles peuvent former des liaisons hydrogène avec des atomes électro-négatifs ; de nombreux auteurs ont mis en évidence une diminution des fréquences de vibration de ces groupes en fonction de la longueur des liaisons hydrogène auxquelles ils participent. NAKAMOTO et Coll...⁽³⁷⁾ ont déterminé, pour des types variés de liaisons O-H...O, les fréquences de vibration des groupes O-H en fonction des distances séparant les atomes d'oxygène liés. La courbe ainsi obtenue permet de déterminer la longueur d'une liaison hydrogène lorsque l'on connaît la fréquence de vibration du groupe O-H correspondant, et inversement.

-Vibrations de déformation :

Aux vibrations de déformation des molécules d'eau correspondent des bandes d'absorption dans la région spectrale voisine de 6μ . Les fréquences de ces bandes sont d'autant plus basses que les molécules d'eau sont plus libres.

II- Etude des vibrations de valence

a) Résultats expérimentaux

Nous avons étudié les vibrations des groupes O-H, puis après deutériation du tétrahydrate, les vibrations des groupes O-D.

- Vibrations des groupes O-H :

Nous avons enregistré le spectre d'absorption du tétrahydrate entre 4000 et 1500 cm^{-1} . On observe quatre bandes d'absorption aux fréquences suivantes :

$3\ 520 \text{ cm}^{-1}$ (épaulement)

$3\ 460 \text{ cm}^{-1}$ (forte)

$3\ 380 \text{ cm}^{-1}$ (forte)

$3\ 275 \text{ cm}^{-1}$ (forte)

Ces bandes sont larges et mal séparées, il est donc préférable d'étudier les vibrations des groupes O-D, car les bandes correspondantes présentent généralement une meilleure définition.

-Vibrations des groupes O-D :

Nous avons préparé le tétradeutériohydrate en réhydratant stoechiométriquement le nitrate de nickel anhydre avec de la vapeur d'eau lourde. Le nitrate de nickel anhydre est préparé par décomposition thermique sous vide du dihydrate ⁽³⁸⁾ ; l'analyse radiocristallographique montre que l'échantillon ainsi préparé est exempt de nitrate basique de nickel. Le nitrate de nickel anhydre et l'eau lourde, en quantité stoechiométrique, sont introduits séparément dans deux compartiments d'une cellule. Le vide est fait dans la cellule après avoir piégé l'eau lourde avec de l'azote liquide à l'intérieur de son compartiment. Puis la cellule est placée dans une étuve à 50°C afin d'éviter la formation d'hexahydrate à la surface de l'échantillon, pendant la réhydratation.

Le spectre du tétradeutériohydrate présente les bandes suivantes :

2 610 cm ⁻¹ (épaulement)	2 500 cm ⁻¹ (forte)
2 565 cm ⁻¹ (épaulement)	2 425 cm ⁻¹ (forte)
2 545 cm ⁻¹ (forte)	2 320 cm ⁻¹ (épaulement)

Comparons dans le tableau VI les fréquences des bandes O-H aux fréquences des bandes O-D : quatre d'entre elles se correspondent avec un rapport de fréquence moyen de 1,35. Dans la dernière colonne du tableau nous avons calculé, avec la valeur de ce rapport, les fréquences de vibration des groupes O-H à partir des fréquences de vibration des groupes O-D.

Remarque :

Nous avons réhydraté avec de l'eau lourde

le nitrate de nickel dihydraté pour obtenir le composé $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{D}_2\text{O}$. On retrouve dans le spectre de ce composé les mêmes bandes d'absorption des groupes O-D que dans le tétradeutériohydrate : à la suite d'échanges isotopiques les atomes de deutérium se répartissent sur l'ensemble des molécules d'eau.

- b) Interprétation des résultats expérimentaux

L'étude structurale aux rayons X a montré l'existence de huit liaisons hydrogène différentes dans la maille du tétrahydrate. Connaissant les longueurs de ces liaisons, nous avons déduit de la courbe de NAKAMOTO, les fréquences de vibration des groupes O-H participant à ces liaisons. Les fréquences ainsi déterminées sont comparées dans le tableau VII aux fréquences expérimentales. Nous constatons que l'accord entre les deux séries de valeurs est satisfaisant : l'existence des liaisons hydrogène mise en évidence par l'étude radiocristallographique se trouve donc confirmée.

III- Etude des vibrations de déformation

Le spectre du tétrahydrate présente deux bandes d'absorption dans la région spectrale voisine de 6μ . Ces bandes sont imputables aux molécules d'eau car elles se déplacent par deutériation. Elles sont situées respectivement à $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ et $1\ 670\ \text{cm}^{-1}$. La seconde d'intensité plus faible, correspond à une molécule d'eau plus liée. Il s'agit probablement de la molécule d'eau H_2O_I , qui est liée à O_V par la liaison hydrogène la plus courte de la structure.

TABEAU VI

Fréquences des bandes O-H observées (cm^{-1})	Fréquences des bandes O-D observées (cm^{-1})	Rapport des fréquences $\nu_{\text{O-H}}/\nu_{\text{O-D}}$	Fréquences calculées des bandes $\text{OH}^{1,35}\nu_{\text{O-D}}$ (cm^{-1})
3520	2610	1,349	3525
3460	2565	1,348	3465
	2545		3435
3380	2500	1,352	3375
3275	2425	1,351	3275
	2320		3130

TABEAU VII

Longueurs des liaisons hydrogène (Å)	Fréquences des bandes OH déduites de la courbe de NAKAMOTO (cm^{-1})	Fréquences expérimentales des bandes O-H (cm^{-1})
2,928	3520	3525
2,898	{ 3480	3465
2,892		
2,853	3435	3435
2,834	3380	3375
2,807	} 3295	3275
2,806		
2,754	3135	3130

C - ETUDE DES VIBRATIONS DES IONS NITRATES.I- Introduction

L'ion nitrate libre appartient au groupe ponctuel de symétrie D_{3h} . Les fréquences de vibration de cet ion, calculées par HERZBERG ⁽³⁹⁾ sont données dans le tableau IX.

Si dans un composé, l'un des atomes d'oxygène de l'ion est lié par covalence à un atome R, la liaison $R-ONO_2$ introduit, dans la structure électronique de l'ion, une perturbation qui se répercute sur les valeurs des distances interatomiques et sur les modes de vibration de l'ion.

a) Influence du caractère covalent de la liaison $R-ONO_2$ sur les distances interatomiques des ions nitrates

WELLS ⁽⁴⁰⁾ remarque que dans les nitrates covalents tels que HNO_3 , FNO_3 , CH_3NO_3 , les distances, atome d'azote-atome d'oxygène lié, sont nettement plus grandes que les distances atome d'azote-atome d'oxygène libre (tableau VIII)

TABEAU VIII

Nitrate covalent	Distances azote oxygène lié	Distances azote oxygène libre
$H-ONO_2$	1,41 Å	1,22 Å
$F-ONO_2$	1,39 Å	1,29 Å
CH_3-ONO_2	1,36 Å	1,26 Å

On constate que les valeurs des distances N-O (lié) se rapprochent de $1,44 \text{ \AA}$, longueur d'une liaison covalente simple N-O alors que les valeurs des distances N-O (libre) sont peu supérieures à $1,20 \text{ \AA}$, longueur d'une liaison double N=O.

b) Influence du caractère covalent de la liaison R-ONO₂ sur les modes de vibration des ions nitrates.

Lorsque l'ion nitrate est lié, il appartient au groupe ponctuel de symétrie C_{2v} . GATEHOUSE ET Coll.⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾ ont prévu une gamme de fréquences pour chaque mode de vibration, selon la force de la liaison R-ONO₂ ; la nomenclature et les fréquences de ces vibrations sont comparées aux fréquences de vibration de l'ion libre dans le tableau IX . Plusieurs auteurs ont étudié les vibrations de l'ion nitrate lié afin de préciser le caractère de la liaison. Selon FERRARO⁽⁴³⁾ la liaison est d'autant plus covalente que le dédoublement de $\nu_3(D_{3h})$ en $\nu_1(C_{2v})$ et $\nu_4(C_{2v})$, est plus important. La différence $\nu_4 - \nu_1$ peut atteindre 385 cm^{-1} pour les nitrates covalents comme CH_3ONO_2 , par contre il n'y a pas de dédoublement pour $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ et les hydrates supérieurs des métaux bivalents.

II- Résultats expérimentaux

Nous avons enregistré le spectre du tétrahydrate entre 1600 et 700 cm^{-1} , les bandes d'absorption observées sont réunies dans le tableau IX. Nous constatons que les fréquences observées correspondent aux modes de vibration du groupe C_{2v} et caractérisent ainsi la nature covalente de la liaison atome de nickel-ion nitrate. La différence entre les fréquences des bandes ν_4 et ν_1 est 150 cm^{-1} , cette

valeur nous permet de conclure que le pourcentage de covalence de la liaison est important.

III- Discussion des résultats

Le caractère partiellement covalent des liaisons Ni-ONO_2 mis en évidence par l'étude des vibrations des ions nitrates, permet de confirmer les résultats de l'étude structurale :

1°- Les longueurs des liaisons Ni-O sont plus courtes que la distance obtenue en faisant la somme des rayons ioniques de Ni^{2+} et de O^{2-} .

2°- Dans les deux ions nitrates, les longueurs des liaisons N-O (lié) sont plus grandes que les longueurs des liaisons N-O (libre)

Par ailleurs, ce résultat permet de rendre compte de la stabilité du complexe octaédrique $\text{Ni(H}_2\text{O)}_4(\text{NO}_3)_2$. L'étude structurale a montré que les deux ions nitrates étaient coordonnés en positions cis, et que les deux atomes d'oxygène liés à l'atome de nickel étaient séparés par une distance de $2,64 \text{ \AA}$, valeur inférieure à celle obtenue en faisant la somme des rayons de VAN DER WAALS des deux atomes. La stabilité d'un tel édifice ne pourrait s'expliquer si les liaisons, atome de nickel-ion nitrate, étaient purement ioniques : les deux ions nitrate devraient alors s'éloigner l'un de l'autre par répulsion électrostatique. En réalité, l'établissement de la liaison covalente R-ONO_2 , dé-polarise fortement les ions nitrates qui peuvent alors se rapprocher.

TABLEAU IX

Fréquences de vibration de l'ion nitrate libre (D_{3h}) (cm^{-1})	Fréquences de vibration de l'ion nitrate lié (C_{2v}) (cm^{-1})	Bandes d'absorption des ions nitrates dans le té- trahydrate	
		modes	Fréquences Intensité cm^{-1}
ν_1 (vibration de valence N-O) 1050	ν_2 (vibration de valence N-O) 1034-970	ν_2	1035 moyenne
ν_2 (balancement hors du plan) 831	ν_6 (balancement hors du plan) 800-781	ν_6	802 moyenne
ν_3 (vibration de valence NO_2) 1390	ν_1 (vibration symétrique de valence NO_2) 1290-1253	ν_1	1310 forte
ν_4 (déformation NO_2) 720	ν_4 (vibration assymétrique de valence NO_2) 1531-1480	ν_4	1460 forte
	ν_3 (déformation symétrique NO_2) 739	ν_3	745 faible
	ν_5 (déformation assymétrique NO_2) 713	ν_5	non observée

CONCLUSION.

I- Comparaison entre les structures des nitrates de nickel tétrahydraté et dihydraté.

1- Structure du nitrate de nickel dihydraté

BAUGHMAN et JEFFREY (3) ont déterminé la structure du nitrate de nickel dihydraté. La maille est monoclinique avec $a = 5,79$, $b = 5,90$, $c = 8,75 \text{ \AA}$, $\beta = 91,1^\circ$, $z = 2$; le groupe spatial de symétrie est $P 2_1/C$.

Les projections des atomes sur les plans (100) et (010) de la maille sont reproduites sur les figures 6 et 7 . On constate que chaque atome de nickel est situé au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par deux molécules d'eau et quatre atomes d'oxygène appartenant chacun à un ion nitrate différent.

Ces octaèdres sont disposés en couches dans les plans (100) (figure 6) ; chaque octaèdre est lié à quatre octaèdres voisins par l'intermédiaire des ions nitrates. Sur la figure 7, on constate que les couches d'octaèdres sont séparées par deux couches contiguës d'ions nitrates ; on retrouve donc un mode de succession des couches, identique à celui du tétrahydrate.

2- Transformation : tétrahydrate $\rightarrow$ dihydrate $+ 2H_2O$

Lorsque le tétrahydrate se décompose pour donner le dihydrate, deux sommets de l'octaèdre de coordination de l'atome de nickel sont laissés vacants par le départ

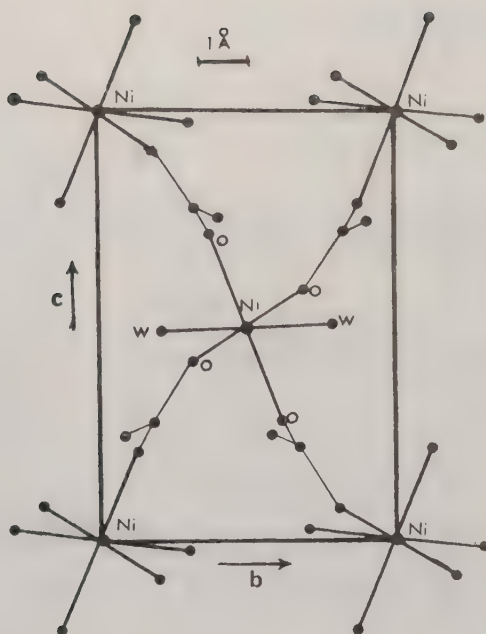


FIGURE 6

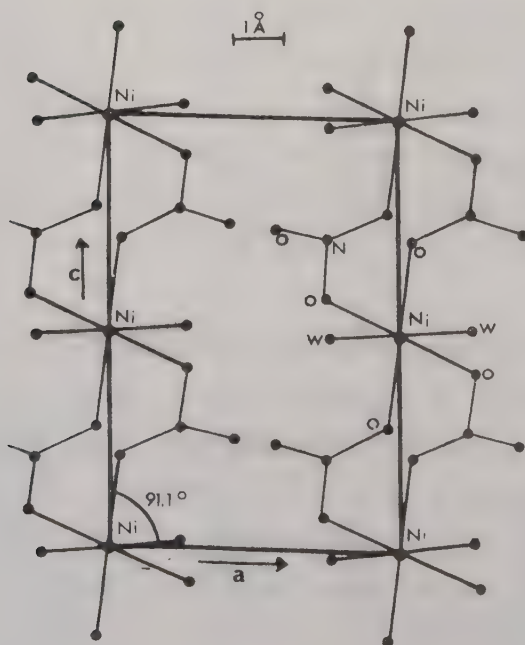


FIGURE 7

des deux molécules d'eau; deux atomes d'oxygène appartenant à des ions nitrates déjà liés aux atomes de nickel voisins viennent alors occuper les sites vacants.

La formation des enchaînements Ni-O-NO-O-Ni entraîne un réarrangement, à l'intérieur des couches, des octaèdres nouvellement formés. Ce réarrangement se traduit par l'apparition d'une maille différente de la maille initiale, et à l'échelle macroscopique, par une fragmentation du cristal de tétrahydrate. Ainsi la réaction :



s'accompagne d'un réarrangement interne des couches mais elle ne modifie pas le caractère essentiel de la structure : dans le dihydrate comme dans le tétrahydrate, les octaèdres de coordination des atomes de nickel forment des réseaux bidimensionnels parallèles les uns aux autres et séparés par deux couches d'ions nitrates.

II- Structures et textures des produits de décomposition du nitrate de nickel dihydraté.

1- Décomposition du nitrate de nickel dihydraté à la pression atmosphérique

Le dihydrate se décompose vers 130°C pour donner le nitrate basique de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Ni}(\text{OH})_2$. WEIGEL ⁽¹⁾ considère que la structure du nitrate basique dérive de celle de l'hydroxyde de nickel. Ce dernier possède une structure stratifiée : les couches d'atomes de nickel sont séparées par deux couches d'ion OH^- ⁽⁴⁴⁾. Dans le nitrate basique un tiers des ions OH^- de l'hydroxyde est donc remplacé par des ions nitrates ce qui provoque une augmentation

de la distance entre les couches d'atomes de nickel : de $4,61 \text{ \AA}$, dans l'hydrate, de la valeur de cette distance atteint $6,92 \text{ \AA}$ dans le nitrate basique.

On retrouve donc dans le nitrate basique un mode de succession des couches identique à celui observé dans le dihydrate et dans le tétrahydrate. Cependant, la transformation, dihydrate $\rightarrow$ nitrate basique n'est pas réversible car elle entraîne une importante modification de la composition des couches et par suite de l'entourage des atomes de nickel. D'autre part, cette transformation se traduit par une fragmentation des cristaux de dihydrate, due aux réarrangements qui s'opèrent à l'intérieur des couches.

2- Décomposition sous vide du nitrate de nickel dihydraté

La décomposition thermique sous vide du dihydrate conduit au nitrate de nickel anhydre ⁽³⁸⁾. Celui-ci possède une structure cubique constituée par trois systèmes de couches perpendiculaires les uns aux autres. Dans chacun de ces systèmes identiques, on retrouve l'alternance de deux couches d'ions nitrates avec une couche d'atomes de nickel. La valeur de la distance entre les couches d'atomes de nickel est $3,65 \text{ \AA}$.

La transformation, dihydrate $\rightarrow$ nitrate anhydre entraîne également une fragmentation des cristaux de dihydrate, mais le phénomène est moins important que dans la transformation, dihydrate $\rightarrow$ nitrate basique, car le passage de la structure fortement anisotrope du dihydrate à la structure isotrope du nitrate anhydre implique une réorganisation importante de la structure.

3- Conclusions

On constate que tous les ascendants solides de l'oxyde de nickel présentent une structure stratifiée dans laquelle deux couches d'anions alternent avec une couche d'atomes de nickel.

A chaque étape de la décomposition du nitrate de nickel hexahydraté et particulièrement dans les transformations finales, nitrate anhydre $\rightarrow$ oxyde et nitrate basique $\rightarrow$ oxyde, il se produit une fragmentation des couches qui aboutit à la formation d'oxydes de nickel présentant de très petites tailles de particules. D'autre part, le départ des molécules d'eau et des vapeurs nitreuses laisse un grand nombre de cavités entre les couches d'atomes de nickel, les oxydes de nickel auront donc une structure poreuse.

Ce mécanisme de décomposition permet de rendre compte des différences de texture observées entre les oxydes préparés à pression atmosphérique et les oxydes préparés sous vide. En effet, RENOUPREZ⁽⁴⁵⁾ constate que les oxydes préparés à la pression atmosphérique (donc par l'intermédiaire du nitrate basique) présentent des particules dont la taille moyenne est voisine de $133 \text{ \AA}$ et des pores de rayon moyen voisin de $82 \text{ \AA}$. Par contre, les oxydes préparés sous vide (donc par l'intermédiaire du nitrate anhydre) présentent des particules de taille supérieure à $200 \text{ \AA}$ et de nombreux pores de rayon moyen voisin de $10 \text{ \AA}$, donnant à ces oxydes une texture "spongieuse".

Dans le premier cas, les oxydes se forment à partir d'une structure anisotrope constituée par un empilement lâche de réseaux bidimensionnels ; ils se présenteront donc en particules de petites tailles séparées par de gros

pores. Dans le second cas, les oxydes sont issus d'une structure isotrope constituée par un réseau rigide de couches perpendiculaires les unes aux autres et peu espacées ; la fragmentation de la structure est donc moins importante et le départ des molécules NO_2 laisse un réseau tridimensionnel de pores très fins communiquant entre eux.

Toutefois, la texture des oxydes issus d'une structure feuilletée semblable à celle du nitrate basique, dépend également du mode de traitement thermique appliqué et de la pression sous laquelle ce traitement est effectué. Ainsi, la décomposition des carbonates basiques effectuée sous vide et avec un régime de chauffage lent, conduit à des oxydes de nickel présentant de petits pores ⁽⁴⁶⁾. Ces conditions modérées de décomposition conservent l'habitus du solide : l'empilement régulier des couches subsiste dans l'oxyde de nickel et s'étend dans de larges domaines ; les pores de petits rayons sont alors constitués par les vides laissés entre les couches.

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) WEIGEL, Thèse, Paris, 1960.
- (²) PRETTRE M.,
Introduction au Colloque sur la Structure et la
Texture des Catalyseurs, J. Chim. Phys. 1954,
51, 409.
- (³) BAUGHMAN R. et JEFFREY G.A.,
Communication rapportée par L. BERGER et S.A.
FRIEDBERG, Phys. Rev. 1964, 1A, 136, 158.
- (⁴) BERGMAN DE NICCOLO,
Stockholm, 1775.
- (⁵) SIEVERTS A., SCHREINER,
Z. anorg. Chem. 1934, 219, 105.
- (⁶) WHEELER, FROST,
Can. J. Chem. 1955, 33, 546.
- (⁷) WEIGEL D.,
Thèse, Paris, 1960.
- (⁸) CHARLOT G.,
Analyse quantitative minérale, Masson, Paris,
1961, p.621.
- (⁹) CHARLOT G.,
Analyse quantitative minérale, Masson, Paris,
1961, p.806.
- (¹⁰) GUINIER A.,
Radiocristallographie, Dunod, Paris, 1960, p.159.
- (¹¹) GUINIER A.,
Radiocristallographie, Dunod, Paris, 1960, p.250.
- (¹²) BUERGER M.J.,
X.Rays Crystallography, John Wiley & Sons,
New-York, 1958, p.280.
- (¹³) WIEBENGA E.H.,
Acta Cryst. 1950, 3, 265.

- (¹⁴)BUERGER M.J.,
X Rays Crystallography, John Wiley & Sons,
New-York, 1958, P.252.
- (¹⁵)BUERGER M.J.,
X Rays Crystallography, John Wiley & Sons,
New-York, 1958, p.227.
- (¹⁶)
International Tables for X Rays Crystallography,
Kynoch Press, Birmingham, 1959, 2, p.295.
- (¹⁷)
International Tables for X Rays Crystallography,
Kynoch Press, Birmingham, 1959, 2, p.268.
- (¹⁸)KAAN G. W.F. COLE,
Acta Cryst., 1949, 2, 38.
- (¹⁹)PATTERSON A.L.,
Phys.Rev., 1934, 46, p.372.
- (²⁰)BUERGER M.J.,
Crystal Structure Analysis, John Wiley & Sons,
New-York, 1960, p. 509.
- (²¹)Von ELLER G.,
Thèse, Paris, 1955.
- (²²)
International Tables for X Rays Crystallography,
Kynoch Press, Birmingham, 1962, 3, p.270.
- (²³)WHITTAKER E.T., ROBINSON G.,
The Calculus of observation, Blochie & Sons,
London, 1949, chapitre 9.
- (²⁴)COCHRAN W.,
Acta Cryst., 1951, 4, p.408.
- (²⁵)BASSI G.,
Programme d'affinement par la méthode des moindres carrés, Communication personnelle.
- (²⁶)WATSON R.E., FREEMAN A.J.,
Acta Cryst. 1961, 14, p. 27.
- (²⁷)FREEMAN A.J.,
Acta Cryst. 1959, 12, p. 261.

- (²⁸) HANSON H.P., HERMAN F., LEA J.D. SKILLMAN S.,
Acta Cryst. 1964, 17, p.1040.
- (²⁹) BUSING W.R., MARTIN K.O., LEVY H.A.,
O.R.N.L.-T.M.-271, 1962.
- (³⁰) ATOJI M., RUNDLE R.E.,
J.Chem. Phys. 1958, 29, p. 1306.
- (³¹) BAUR W.H.,
Acta Cryst. 1962, 15, p.815.
- (³²) LUZZATI V.,
Acta Cryst. 1953, 6, p.157.
- (³³) ZALKIN A., RUBEN H., TEMPLETON D.,
Acta Cryst., 1964, 17, p. 235.
- (³⁴) GOLDSCHMIDT,
Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente
Skrifter Norske Videnskaps Akad., Oslo, 1926.
- (³⁵) PAULING L.,
The Nature of the chemical Bond, Cornell University Press, New-York, 1960, p.246-249.
- (³⁶) LECOMTE J.
Handbuch der Physik XXVI, Springer Verlag,
Berlin, 1958, p.319.
- (³⁷) NAKAMOTO K., MARGOSHES M., RUNDLE R.E.,
J.Am. Chem. Soc. 1955, 77, p.6480.
- (³⁸) WEIGEL D., IMELIK B., PRETTRE M.,
Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 30, 2600.
- (³⁹) HERZBERG G.,
"Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand, Princeton, 1945, p.65 et 179.
- (⁴⁰) WELLS A.F.,
Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press,
Oxford, 1962, p.626.
- (⁴¹) GATEHOUSE B.M., LIVINGSTONE S.E., NYHOLM R.S.,
J.Chem. Soc. 1957, p.4222.
- (⁴²) GATEHOUSE B.M. COMYNS,
J.Chem. Soc., 1958, p.3965.

- (⁴³) FERRARO J.R.,
J. Mol. Spectroscopy, 1960, 4, p.99.
- (⁴⁴) LOTMAR W., FEITKNECHT W.,
Z. Krist., 1936, 93 A., 368.
- (⁴⁵) RENOUPREZ A.J.,
Thèse, Lyon, 1964.
- (⁴⁶) FRANCOIS-ROSSETTI J., IMELIK B.,
Bull. Soc. Chim. Fr., 1957, 24, 1115.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>Introduction</u>	3
 <u>Chapitre I.</u> <u>Préparation et identification du</u> <u>nitrate de nickel tétrahydraté.</u>	
I - Bibliographie	5
II- Préparations	6
III- Analyse chimique des préparations	7
IV- Identification morphologique et optique des cristaux	7
 <u>Chapitre II.</u> <u>Caractères radiocristallographi-</u> <u>ques élémentaires du nitrate de</u> <u>nickel tétrahydraté.</u>	
I - Techniques expérimentales	9
II- Diagrammes DEBYE-SCHERRER	9
III- Diagrammes de cristal tournant	10
 <u>Chapitre III.</u> <u>Enregistrement et correction des</u> <u>intensités diffractées.</u>	
A- TECHNIQUES EXPERIMENTALES	13
I - Taille des cristaux	13
II- Enregistrement des intensités	13
III- Mesure des intensités	14
IV- Correction des Intensités	15
B- BILAN DES MESURES D'INTENSITE	17
 <u>Chapitre IV.</u> <u>Recherche de la structure.</u>	
A- EXAMEN DES METHODES DE RESOLUTION	20
I- Méthode de PATTERSON	21

	Pages
II- Méthode de l'atome lourd	21
III- Utilisation du photosommateur harmonique	22
B- RESOLUTION DE LA STRUCTURE	22
I - Projections de PATTERSON	23
II- Projections de FOURIER-BRAGG préliminaires	26
III- Projections de FOURIER-BRAGG définitives	27
IV- Conclusions	28
<u>Chapitre V.</u> <u>Affinement de la Structure</u>	
I - Examen des méthodes d'affinement	30
II- Affinement des projections	32
III- Affinement tridimensionnel	34
<u>Chapitre VI.</u> <u>Localisation des Atomes d'hydrogène</u>	
I - Détermination du site des atomes d'hydrogène	41
II- Affinement des coordonnées des atomes d'hydrogène	42
III- Conclusion	44
<u>Chapitre VII.</u> <u>Description de la structure</u>	
I - Coordination des atomes de nickel	47
II- Structure des ions nitrates	51
III- Arrangement des octaèdres et des ions nitrates	53
<u>Chapitre VIII.</u> <u>Etude du nitrate de nickel tétra-hydraté par spectrographie infra-rouge</u>	

	Pages
B- ETUDE DES VIBRATIONS DES MOLECULES D'EAU	60
I - Bibliographie	60
II- Vibrations de valence	61
III- Vibrations de déformation	63
C- ETUDE DES VIBRATIONS DES IONS NITRATES	65
I- Introduction	65
II- Résultats	66
III- Discussion	67
CONCLUSION	69
BIBLIOGRAPHIE	75

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Diffraction des rayons X
par les structures en couches désordonnées .

Vu et approuvé
Le Doyen de la Faculté des Sciences
J. BRACONNIER

Vu:
Les Membres du Jury
M. PRETTRE
P. MICHEL
Y. CAUCHOIS
D. WEIGEL

Vu et accordé le permis d'imprimer
Lyon, le 30 Mars 1966
Le Recteur,
Président du Conseil
P. LOUIS

